

CODING FORM FOR SRC INDEXING

REVISED 10/15/86

Microfiche No.		
OTS0515182		
New Doc I.D.		
86-870000655		
Old Doc I.D.		
Date Produced		
2/06/80		
Date Recieved		TSCA section
7/25/87		8D
Submitting Organization		
INTL ISOCYANATE INST		
Contractor		
Document Title		
PRODUCTION AND CONTROL OF BREATHABLE DIPHENYL METHANE DIISOCYANATE AEROSOLS FOR ANIMAL EXPERIMENTS		
Chemical Category		
DIPHENYL METHANE DIISOCYANATE (101-68-8)		

E-A-8A

~~10218~~
10317
Spars, 1. 10. 1987

CONTAINS NOTICE

Zentralbereich IN
Ing.-Bereich AP VT 1
Dr. A. Bürkholz

Leverkusen, 2.6.1980
BUZ/bl

25 1987

86-870000655



VT 102 076/2

für Herrn Dr. Brochhagen,
PU-A und

Herrn Dr. Popper,
Internationales
Isocyanat Institut

Prod. + Control of

Arbeiten zur Erzeugung und Überwachung
von atembaren Aerosolen aus MDI für Tier-Inhalationsversuche

atmable MDI Aerosols for animal Expt.

Zusammenfassung

Für Inhalationsversuche an Tieren mit MDI-Substanzen wird ein Aerosol zwischen 0,3 und 3 µm benötigt, das in einen Luftstrom von 300 m³/h auf in Konzentrationen von 1 mg/m³ und 300 mg/m³ eindispersiert werden muß. Fußend auf den in unserem Schreiben vom 1.3.79 dargelegten Lösungsvorschlägen wurde zwischen dem Internationalen Isocyanat Institut und der Bayer AG ein Research Agreement über Versuche zur Aerosol-erzeugung und -messung geschlossen (III Project Number EA-9-MDI Aerosol Generation, September 1979).

Der vorliegende Bericht beschreibt die im Rahmen dieses Projektes von uns durchgeführten Arbeiten und geht ausführlich auf die erhaltenen Ergebnisse ein. Über die von Dr. Keller und Dr. Vogtel durchgeführten Arbeiten zum analytischen Aerosolnachweis wird ein eigener Bericht erscheinen.

Wegen der vermuteten toxischen Eigenschaften der MDI-Aerosole wurde zur Durchführung der Versuche eigens eine Freiluftanlage aufgebaut.

polymerisierbar

Alle Vorversuche wurden an einer Ersatzflüssigkeit vorgenommen, die annähernd die gleichen Verdüsungseigenschaften besaß wie MDI 44 V 20. Bei den Versuchen mit MDI selbst wurde die Abluft vor Abblasen in die Atmosphäre mit einem hochwirksamen Filter weitgehend von den Aerosolteilchen befreit.

Als am besten geeignet für die Aerosolerzeugung aus flüssigen Substanzen erwiesen sich Zweistoffdüsen mit Luft bzw. Stickstoff als Treibgas. Für die hohen und für die niedrigen Konzentrationen müssen jedoch jeweils unterschiedliche Generatortypen verwendet werden. Die Herstellung von Konzentrationen von 1 mg/m^3 ist möglich mit einer abgewandelten Inhalations-Zerstäuberdüse mit engen Bohrungen für Flüssigkeit und Treibstoff. Für die Erzeugung von Konzentrationen von 300 mg/m^3 müssen zwei oder drei Düsen Typ 970 der Firma Schlick kombiniert werden.

Die Abtrennung des Grobanteils $> 3 \mu$ gelingt mit speziell ausgelegten Zyklonen. Es erwies sich als nicht erforderlich, den gesamten Luftstrom von $300 \text{ m}^3/\text{h}$ zu behandeln. Die Zyklone können unmittelbar vor die Zerstäuberdüse gesetzt und so zu einer Einheit kombiniert werden. Menge und Feinheit des Aerosols hängen außer von der Generatorkonstruktion von den Treibgas- und Flüssigkeitsdrücken sowie der Temperatur ab. Die Grobabscheidung ist eine Funktion des Zyklontyps und des Gasdurchsatzes. Die erforderlichen Verdüungs- und Abscheidebedingungen mußten in entsprechenden Versuchsreihen aufgefunden werden.

Die maximale Verdüsungsdauer für das MDI betrug für die niedrigen Konzentrationen ca. 4 Stunden, für die hohen Konzentrationen ca. 15 Minuten. Für längere Verdüungszyklen müssen später entsprechend größere Vorratsbehälter vorgesehen werden.

Die Überwachung des Aerosols, d.h. die Messung seiner Feinheit und seiner Konzentration, erfolgte mit Hilfe des Kaskadenimpaktors. Hierbei wird das Aerosol nach Größe fraktioniert auf Glasplättchen aufgefangen und anschließend mit einer Halbmikrovaage ausgewogen.

Als Monitorgeräte für die Langzeitversuche eignen sich Streulichtmeßgeräte. Von drei erprobten Gerätetypen erwies sich das Roycogerät 225 als das beste, um eine eventuelle Störung oder Änderung in der Aerosolerzeugung momentan und sicher anzuzeigen.

Zum analytischen Nachweis der Aerosole wurden diese mit dem Kaskadenimpaktor aufgefangen, sodann erst gravimetrisch und anschließend mit Infrarotanalyse bestimmt. Die Aufenthaltsdauer der Aerosole im Inhalationskäfig wurde durch eine Verweilzeitkammer mit ähnlichen Abmessungen simuliert. Bei höheren Konzentrationen ($> 5 \text{ mg/m}^3$) können zwischen 80 und 90 % der gravimetrischen Mengen auch analytisch nachgewiesen werden, bei kleineren Konzentrationen nur etwa noch die Hälfte. Die Gründe hierfür sind noch nicht genau bekannt. Der Aufenthalt in der Verweilzeitkammer verändert die Aerosole jedoch weder physikalisch noch chemisch.

Anlage

6 Tabellen

16 Bilder

Bierholz

Verteiler

Dr. Brochhagen	PU-A
Dr. Popper	Int. Isoc. Inst.
Dr. Keller	FE-DZA
Dr. Vogtel	FE-DZA
Prof. Dr. Diller	Ärztl. Abt.
Dr. Slawyk	KL-A
Dir. Dr. Meier	IN AP
Prof. Dr. Elgeti	IN AP VT
IN AP Ing.-wiss. Abt.	

<u>Inhaltsübersicht</u>	<u>Seite</u>
1. Aufgabenbeschreibung	4
2. Hygienische Vorkehrungen	4
3. Versuchsaufbau	5
4. Generatoren für Flüssigaerosole	6
4.1 Generatoren für Niedrigkonzentrationen	7
4.2 Generatoren für Hochkonzentrationen	7
5. Abscheidung des Grobanteils $> 3 \mu\text{m}$	7
5.1 Abscheider für Niedrigkonzentrationen	8
5.2 Abscheider für Hochkonzentrationen	8
6. Messung und Überwachung der Aerosole	9
6.1 Kaskadenimpaktor	9
6.2 Streulichtmeßgeräte	10
7. Durchführung der Verdünnungsversuche	10
7.1 Niedrigkonzentrationen	11
7.2 Hochkonzentrationen	11
8. Versuche mit MDI 44 V 20	12
8.1 Niedrigkonzentrationen	12
8.2 Hochkonzentrationen	12
9. Erprobung der Streulichtmeßgeräte	13
9.1 Abhängigkeit der Teilchenzahlen von der Aerosolkonzentration	14
9.2 Zusatzuntersuchungen mit den Streulicht- geräten	16
9.2.1 Die Vermischung des Aerosolstromes mit der Trägerluft	16
9.2.2 Temperatureinfluß auf die Verdünnung von MDI	17
9.2.3 Druckeinfluß auf die Verdünnung	18
10. Analytische Aerosoluntersuchungen	18
10.1 Entnahmen ohne Verweilzeitkammer	19
10.2 Entnahmen mit Verweilzeitkammer	20
10.3 Diskussion der Ergebnisse	22
Literatur	
Tabellen	
Bilder	

1. Aufgabenbeschreibung

Objektiv

Für Inhalationsversuche an Tieren wird ein Aerosol der Größe 0,3 bis 3 μm benötigt. Dieser Größenbereich wurde von den zuständigen Fachgremien des III festgelegt, er kennzeichnet den sog. alveolaren Bereich der Partikeldeposition. Die Partikelkonzentrationen sollen für die Langzeituntersuchungen (ca. 4 Wochen) ca. 1 mg/m^3 Atemluft, für die Kurzzeituntersuchungen (1 Stunde) ca. 300 mg/m^3 betragen.

Nach Telex vom 15.1.79 von Dr. Clark wird das Kammer Volumen 10 m^3 betragen und der Volumenstrom 5 m^3/min . Alle Aerosolkonzentrationen sind daher für einen Luftstrom von 300 m^3/h zu beziehen.

Die uns gestellte Aufgabe bestand darin, unter Einhaltung obiger Daten Techniken zur Erzeugung, Messung und Überwachung von Aerosolen geeigneter MDI-Substanzen zu entwickeln und zu erproben. Der von uns vorgeschlagene Lösungsweg ist im Schreiben an Herrn Dr. Popper vom 1.3.79 dargelegt.

Bemerkung: Die Größenabhängigkeit der alveolaren Deposition ist z.Z. noch Forschungsgegenstand (1). Überwiegend wird ein wie in Bild 1 aus (2) gezeigter Depositionsverlauf angenommen, der auch noch Partikel $> 3 \mu\text{m}$ umfaßt. Für nicht-inerte Substanzen wie MDI ist jedoch auch die bronchiale Ablagerung größerer Partikel zu beachten. Gerade letztere entstehen in der Praxis in größeren Mengen (3). Bezüglich der Konzentrationen sollte künftig auch ein in der Praxis anzutreffender Bereich um 10 bis 50 mg/m^3 untersucht werden.

2. Hygienische Vorkehrungen

Health Precautions

Wegen der besonderen Gefährlichkeit toxischer Aerosole mußten besondere Vorkehrungen getroffen werden, um eine Gefährdung des Labor-

personals auszuschließen.

Da die Arbeiten wegen der zu großen Dimensionen der Rohrleitungen nicht unter dem Abzug durchgeführt werden konnten, wurde eigens ein Meßstand auf dem Dach des Gebäudes aufgebaut. Die Luftführung und Verdüsung mußte so erfolgen, daß keine Aerosole und kein Sprüh nach draußen traten. Die Abluft ($300 \text{ m}^3/\text{h}$) wurde nach Passieren eines Filters über Dach geleitet. Das Filter wurde so ausgewählt, daß eine weitgehende Abscheidung der feinen Aerosole gewährleistet ist. Ein gleiches Filter empfiehlt sich auch für die späteren Tierversuche.

Alle Verdüungsversuche zum Auffinden der geeigneten Düsenaggregate und der erforderlichen Verdüungsbedingungen wurden mit einer Ersatzflüssigkeit durchgeführt, die den gleichen Zähigkeitswert aufwies wie das MDI 44 V 20.

Bezüglich der allgemeinen Sicherheitsvorkehrungen wurde die hierfür vom Int. Isocyanat Inst. herausgegebene Richtlinie (4) beachtet.

3. Versuchsaufbau *Test Equipment*

Der Aerosolgenerator befand sich vor dem offenen Ende einer ca. 8 m langen Mischstrecke vom \varnothing 15 cm. Mit Hilfe eines Strahlgebläses wurde in die Rohrstrecke Umgebungsluft eingesaugt, die als Trägergas für die Aerosole diente. Die Aerosolteilchen wurden in einem Filter weitgehend abgeschieden, bevor die Luft über Dach geblasen wurde. Vor dem Filter befanden sich die Entnahmestellen für die Aerosolproben sowie die Meßstelle für die Luftgeschwindigkeit. Bild 2 zeigt den Aufbau schematisch. *Fig 2 schematic drawing*

Zur Untersuchung der toxischen Stabilität der Aerosole erwies es sich später als notwendig, den Aerosolstrom durch eine Verweilzeitkammer zu leiten. Die Kammer war aus einem Holzrahmen und aus Plastikfolien aufgebaut und hatte die Abmessungen $2 \times 2 \times 1,7 \text{ m}^3 \approx 7 \text{ m}^3$. Damit kann man, bei entsprechender Variation des Gasdurchsatzes, gleiche

oder auch größere Verweilzeiten erreichen wie in dem vorgesehenen Inhalationskäfig von 10 m^3 Inhalt. Die Kammer befand sich am Ende der Mischstrecke.

4. Generatoren für Flüssigaerosole

Generators for liquid Aerosols

Eine Übersicht über alle in Frage kommenden Methoden zur Flüssigkeitszerstäubung findet man in Tabelle 2.1 von /5/. Erfahrungsgemäß liefern sowohl Rotationszerstäuber (spinning disk) als auch Einstoffdüsen /3/ ein zu grobes Tropfenspektrum. Prinzipiell geeignet zur Herstellung feiner Aerosole sind Ultraschallvernebler /6/. Gemäß Anfrage bei einer Herstellerfirma /7/ beschränken sich die auf dem Markt angebotenen Ultraschallvernebler jedoch auf wäßrige Flüssigkeiten, da zähere Öle (MDI 44 V 20 hat ca. 300 cP) die Schallenergie schlucken. Zweistoffdüsen schienen uns daher am ehesten geeignet.

Eine Übersicht über kommerzielle Zweistoffdüsen findet man in Tabelle 3 von /8/. Die dort gemachten Angaben sind jedoch nicht ausreichend für eine Auswahl der geeignetsten Aggregate, eine systematische Durchprüfung verbot sich aus Kostengründen. Detailliertere Angaben fanden sich in einem Firmenprospekt /9/, deren Generator auf Leihbasis bestellt und erprobt wurde. Leider entsprach er nicht den gewünschten Anforderungen. Ein Teilerfolg wurde mit einer kommerziellen Düse der Firma /10/ erreicht. Der Hauptteil der Arbeit mußte sich daher auf die Erprobung und Anpassung der im eigenen Labor vorhandenen Düsenaggregate konzentrieren.

Es erwies sich als unmöglich, lediglich durch Änderung der Verdünnungsparameter am gleichen Aggregat eine Variation der Aerosolkonzentration im Verhältnis 1 zu 300 mg/m^3 zu bekommen. Für die Hochkonzentration und für die Niedrigkonzentration muß also jeweils eine eigene Zerstäuberdüse vorgesehen werden.

for low conc^{ns}
4.1 Generatoren für Niedrigkonzentrationen

Zur Erzeugung von Aerosolkonzentrationen um 1 mg/m^3 mit Tröpfchengrößen $< 3 \mu\text{m}$ erwiesen sich modifizierte medizinische Inhalationsdüsen als am geeignetsten. In Bild 3 ist ihr Aufbau zu erkennen. Über einen zentralen Druckkanal bläst Treibgas einen Bügel an. Beidseitig vom Bügel endet je ein Saugkanal, durch den die Flüssigkeit nach oben gerissen wird. Das Aerosol tritt seitwärts aus dem Kopfstück aus. Gehäuse und Düseneinsatz wurden aus Edelstahl gefertigt, um Korrosion auszuschließen.

Menge und Feinheit des erzeugten Aerosols hängen außer von den Verdüsungseigenschaften der Flüssigkeit vom Treibdruck und von der Weite der Bohrungen ab.

for high conc^{ns}
4.2 Generatoren für Hochkonzentrationen

Es erwies sich als außerordentlich schwierig, Nebel kleiner als $3 \mu\text{m}$ in Konzentrationen von 300 mg/m^3 herzustellen. Als noch am ehesten geeignet erschien uns eine Düse Typ 970 der Fa. Schlick /lo/. Bei dieser Düse muß über der Flüssigkeit ein gewisser Druck aufgebaut werden. Hierzu wurde ein Druckbehälter gefertigt, von dem die Flüssigkeit über einen Schlauch zur Düse geleitet wird. Der Druck wird über eine Gasflasche aufgebaut. Die Verdüsungsmenge läßt sich außerdem durch Änderung einer Spaltweite an der Düse beeinflussen.

Der Aufbau ist in Bild 4 schematisch angezeigt. Zwei Düsen wurden zu einem Aggregat zusammengeschlossen, für später muß eine Dreierkombination vorgesehen werden.

Separation of part $> 3 \mu\text{m}$
5. Abscheidung des Grobanteils $> 3 \mu\text{m}$

Bei jeder Zerstäubung entstehen neben den feinen Tropfen auch gröbere Tropfen. Will man ein Aerosol $< 3 \mu\text{m}$, so muß man den Grobanteil entfernen.

Prinzipiell ist es möglich, den gesamten Luftstrom von $300 \text{ m}^3/\text{h}$ durch einen entsprechenden Abscheider zu leiten. Der Abscheider muß möglichst wartungsfrei und leicht zu reinigen sein. Er darf auch nicht zu Verstopfungen führen. Am geeignetsten erscheinen hierfür Zyklone. Der im Zyklon erzeugte Druckverlust würde jedoch bei Saugbetrieb einen zu hohen Unterdruck in der Inhalationskammer verursachen. Daher erscheint es günstiger, wenn irgend möglich, den Grobanteil direkt im Verdünnungsstrom, d.h. unmittelbar hinter dem Generator abzutrennen.

5.1 *Separator for low conc^{ns}*
Abscheider für Niedrigkonzentrationen

Zur Abscheidung des Grobanteils erschien uns am besten ein Kleinzyklon geeignet. In einer größeren Meßreihe wurde die günstigste Anordnung und die erforderlichen Betriebsbedingungen des Zyklons ermittelt. Bild 3 zeigt schematisch den Aufbau. Der Austritt der Düse ist mit dem tangentialen Eintritt des Zyklons verbunden. In das Zwischenstück mündet ein Schlauchstück, durch das Zuluft von einer Stickstoffflasche eingespeist werden kann. Das Feinaerosol verläßt den Zyklon durch das Tauchrohr und wird von der Trägerluft in die Mischstrecke transportiert. Die im Zyklon abgeschiedenen Tropfen sammeln sich in einem angeflanschten Auffangbehälter, der mit einem Ablaßhahn versehen ist.

Durch Variation der Zuluft kann man die Abscheidung, d.h. die Feinheit des Tropfenspektrums am Zyklonaustritt verändern.

5.2 *Separator for Low conc^{ns}*
Abscheider für Hochkonzentrationen

Für die Schlick-Düsen ist sowohl die Treibluftmenge als auch der Grobsprüh bedeutend größer als bei den Düsen für Niedrigkonzentrationen. Entsprechend größer müssen die Abmessungen des Zyklons sein. Bild 4 zeigt schematisch seinen Aufbau. Die zwei Düsen sind in einem tangentialen Eintrittsstutzen eines Zyklons untergebracht. Am Tauchrohr

befindet sich ein Anschluß für die Zuluft. Die Zuluft sorgt für einen gewissen Unterdruck im Zyklon und saugt neben den Düsen etwas Umgebungsluft an, so daß kein Sprüh nach außen tritt. Letztere transportiert zusammen mit der Verdüsungsluft den Feinsprüh über das Tauchrohr zur Mischstrecke, während der Grobsprüh im Zyklon nach unten abläuft. Der Grobsprühanfall ist hier relativ hoch, wird aber im Zyklon quantitativ zurückgehalten.

Measurement + Control of Aerosols

6. Messung und Überwachung des Aerosols

Die Erzeugung eines Aerosols mit definierter Konzentration und ganz bestimmter Teilchengrößenverteilung erforderte eine große Zahl von Aerosolmessungen. Letztere wurden überwiegend mit Kaskadenimpaktoren durchgeführt. Parallel dazu wurde auch mit Streulichtzählgeräten gearbeitet, die für einige Wochen von den entsprechenden Herstellerfirmen gemietet worden waren.

6.1 Kaskadenimpaktor ✓

Hierzu wird mit einer Vakuumpumpe über eine Entnahmesonde ein Teilgasstrom von ca. 5 l/min durch einen Kaskadenimpaktor gesaugt. Die Entnahmezeit richtet sich nach der Aerosolkonzentration, beträgt aber in der Regel einige Minuten. Die entnommene Gasmenge wird mit einer Gasuhr kontrolliert.

Im Kaskadenimpaktor werden die Aerosoltröpfchen nach Größe getrennt auf Glasplättchen niedergeschlagen. Eine Abbildung des Gerätes und eine Schemazeichnung des Trennvorgangs findet man im beigegeführten Prospekt. Die mittleren Tropfenrößen der Fraktionen sind aus Eichmessungen bekannt. Die Niederschlagsmengen dürfen maximal einige Milligramm betragen, man bestimmt sie durch Wägung auf einer empfindlichen Waage. Aus Niederschlagsmengen und Entnahmevolumen errechnen sich die Aerosolkonzentrationen in mg/m^3 .

Der Vorteil des Kaskadenimpaktors gegenüber anderen, zählenden Meßgeräten liegt darin, daß direkt Massen, nicht Teilchenzahlen gemessen werden. Außerdem erfolgt die Klassierung wie überwiegend in den Lungenpartien auch gemäß dem aerodynamischen Teilchendurchmesser.

Da im Kaskadenimpaktor die Aerosolteilchen abgeschieden werden, können sie anschließend weiter untersucht werden. Die aufgefangenen Mengen liegen zwar nur im Milligrammbereich, sind aber im allgemeinen für empfindliche analytische Untersuchungen dennoch ausreichend.

6.2

Streulichtmeßgeräte

light-scattering equipment

Zum Auffangen wägbarer Mengen im Impaktor benötigt man bei den Langzeitversuchen mit Aerosolkonzentrationen von 1 mg/m^3 Entnahmezeiten von ca. 2 Stunden. Für die Überwachung des Aerosolstromes wäre daher ein Monitorgerät mit momentaner Anzeige empfehlenswert. Im Prinzip eignen sich dafür Streulichtmeßgeräte. Derartige Geräte arbeiten aber bei 1 mg/m^3 und Teilchen zwischen $0,3$ und $3 \mu\text{m}$ bereits an der oberen Grenze ihrer Zählkapazität.

In Kontaktgesprächen mit vier Herstellerfirmen /11, 12, 13, 14/ konnten von letzteren bezüglich der Einsetzbarkeit der Geräte keine verbindlichen Zusagen gemacht werden. Es empfahl sich daher eine Erprobung unter den entsprechenden Versuchsbedingungen. Die Geräte wurden von den Firmen /13/ und /14/ gegen Leihgebühr zur Verfügung gestellt.

7.

Durchführung der Verdünnungsversuche

Spray (atomized) exps

Das Auffinden und Erproben geeigneter Generatoranordnungen erforderte die Durchführung einer großen Zahl von Verdünnungsversuchen.

Jeder Verdünnungsversuch war von einer Aerosolanalyse mit dem Kaskadenimpaktor begleitet. Aus arbeitshygienischen Gründen wurden diese Versuche zuerst mit einer Ersatzflüssigkeit (Verdichteröl 100, 300 cP bei Raumtemperatur) anstelle des MDI durchgeführt.

low
7.1. Niedrigkonzentrationen

Für die Niedrigkonzentrationen bestand das Problem darin, ein genügend verdünntes Aerosol der geforderten Feinheit zu erhalten. Hierzu wurden die Bohrungen sowohl der Saugkanäle als auch der Druckkanäle im Bereich von 0,5 bis 2 mm variiert. Der Treibgasdruck wurde von 0,5 bis 10 bar eingestellt. Zusätzlich wurde die Zuluft am Zyklonabscheider verändert. Bild 5 zeigt von einer Düse mit 1 mm Bohrungen einige Größenverteilungen, die sowohl in Menge (in 300 m³/h) als auch Feinheit der Aerosole den Forderungen entsprechen. Die Kurvenwerte geben den Massenanteil der Tropfen oberhalb der Referenztropfengröße an.

high
7.2 Hochkonzentrationen

Zur Ermittlung der optimalen Verdünnungsbedingungen mußten mit den Schlickdüsen ebenfalls zahlreiche Versuche durchgeführt werden. So läßt sich die Spaltweite der Düsen verändern, Treibgasdruck und Materialdruck wurden im Bereich bis 10 bar verändert. Auch die Dimensionierung des nachgeschalteten Zyklons und die Zuluftmenge mußten variiert werden. Bei Zusammenschaltung von 2 Schlickdüsen mit größter Spaltweite und den in Bild 6 angegebenen weiteren Verdünnungsparametern konnte auch hier ein geeignetes Aerosol erzeugt werden.

Trabs w polymerer

8. Versuche mit MDI 44 V 2o

Mit den nach längeren Versuchen ermittelten optimalen Verdünnungs- und Abscheidebedingungen wurden die Versuche mit MDI begonnen. Hierzu wurde uns das polymere MDI 44 V 2o zur Verfügung gestellt. Die Oberflächenspannung betrug bei 24°C 50 mN/m, die Zähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Bild 7 angegeben.

8.1 Niedrigkonzentrationen

Bild 8 zeigt Verteilungskurven von MDI-Aerosolen, die den gestellten Anforderungen entsprechen. Menge und Feinheit des Aerosols hängen jedoch, über die Viskosität, sehr von der Temperatur des MDI ab. Auf unserem Freiluftmeßstand wurde daher mit Heizbändern, Thermoelement und Temperaturregler die Temperatur des Aerosolgenerators konstant gehalten. Später empfiehlt sich vielleicht ein Thermostat.

Das Füllvolumen der Düse dürfte für eine Betriebszeit von 4 bis 6 Stunden ausreichen. Es kam zu keinen Verstopfungen der Bohrungen. Da jedoch MDI an Luft reagiert, muß die Düse nach jedem Zyklus sorgfältig mit Aceton ausgewaschen und gereinigt werden. Aus gleichem Grunde sollte Bombenstickstoff als Treibgas benutzt werden.

8.2 Hochkonzentrationen

Bei Verdünnungen mit MDI setzten sich die Schlick-Düsen nach kurzer Zeit zu, d.h., in der Regel nach 1 bis 2 Minuten. Diese Störungen sind visuell ohne Schwierigkeit am Verschwinden des Sprühstrahls zu erkennen. Als Ursache wurde ein Verstopfen der Düsen durch bereits im MDI vorhandene Klümpchen oder durch an der Düsenöffnung reagierendes MDI vermutet.

Zur Abhilfe wurden in die Zuführungsleitung vom Vorratsbehälter zu den Düsen Siebgewebe eingebaut. Außerdem wurde das MDI vor Einfül-

len in den Vorratsbehälter in erwärmtem Zustand filtriert.

Der bei den Schlick-Düsen große Treibgasdurchsatz verursachte außerdem eine merkliche Temperaturerniedrigung, und damit über die Viskosität eine verminderte Verdüsungsrates. Der Vorratsbehälter wurde daher beheizt.

Bild 9 zeigt eine mit dem Kaskadenimpaktor gemessene Aerosolgrößenverteilung, die den Feinheitsanforderungen entspricht. Die verdüστε Menge bzw. die Konzentration ist stark von der Temperatur des MDI abhängig. Soll bei Raumtemperatur verdüst werden, muß zur Erreichung von 300 mg/m^3 eine dritte Düse hinzu geschaltet werden.

Mit den obigen Maßnahmen ließ sich der gesamte Inhalt des Vorratsbehälters verstopfungsfrei verdüsten. Bei einem Fassungsvermögen des letzteren von 1,2 l dauerte das jedoch nur ca. 10 Minuten. Für später ist ein entsprechend größerer Behälter vorzusehen.

Sample analyses in light scattering

9. Erprobung der Streulichtmeßgeräte

Streulichtmeßgeräte sind für die Langzeitversuche vorgesehen, um die Konstanz der Feinheit und Konzentration des Aerosols kontinuierlich zu überwachen. Sie sollen also eine sofortige Anzeige erlauben, falls eine Düse einmal verstopfen sollte.

Die Geräte saugen über ein Sondenstück Prüfgas aus der Meßleitung an und transportieren es in eine Meßzelle. Die Meßzelle wird mit einem scharf fokussierten Lichtstrahl beleuchtet. Jedes vom Licht getroffene Einzelpartikel sendet seinerseits Streulicht aus, das aufgefangen und analysiert wird. Der Streulichtimpuls ist von der Teilchengröße abhängig. Als Ergebnis drucken die Geräte die Teilchenzahlen aus, die sich in einem bestimmten vorgegebenem Meßvolumen befinden und innerhalb gewisser Größenbereiche liegen.

Es wurden folgende 3 Gerätetypen erprobt:

Firma	Typ	Preis (ca.) DM	Bemerkungen
Kontron	200-6	20 000	0,5 - 1 - 2 - 5 - 10 μm
Royco	225	30 000	0,3 - 0,5 - 0,7 - 1,4-3 μm
Royco	226	40 000	0,1 bis 6,1 μm (16 Klassen)

Die Typen Kontron 200-6 und Royco 225 haben je 5 Meßbereiche für die Teilchengröße, die z.T. variabel einstellbar sind. Der Typ Royco 226 ist ein Lasergerät, bei dem die Teilchen in 16 vorgegebene Größenklassen eingeteilt werden. Alle Geräte haben eine eigene Ansaugpumpe und sind mit Druckern versehen.

Streulichtmeßgeräte haben unterschiedliche maximale Zählraten. Um die Zuverlässigkeit der Anzeige bei 1 mg/m^3 zu testen, wurden die Partikelzahlen in Abhängigkeit von den Aerosolkonzentrationen gemessen und mit den Impaktorwerten verglichen.

relations dependence of aerosol concⁿ and countⁿ particle

9.1 Abhängigkeit der Teilchenzahlen von der Aerosolkonzentration

Hierzu wurde die Zerstäuberdüse auf eine Aerosolkonzentration (Ersatzflüssigkeit) von ca. 1 mg/m^3 in einem Luftstrom von $300 \text{ m}^3/\text{h}$ eingestellt. Unter gleichen Verdünnungsbedingungen wurde dann der Luftstrom schrittweise auf 200, 100 und $50 \text{ m}^3/\text{h}$ verringert, so daß entsprechend Aerosolkonzentrationen von 1,5; 3 und 6 mg/m^3 erzeugt wurden. In Tabelle 1 sind die gemessenen Teilchenzahlen in Einheiten von 10^3 zusammengestellt. Bezieht man die Meßwerte auf die Sollwerte, die sich aus der Hochrechnung der bei $300 \text{ m}^3/\text{h}$ erhaltenen Teilchenzahlen

ergeben, so erhält man die entsprechenden Prozentzahlen. Die Teilchenzahlen beziehen sich beim Kontron und beim Royco 225 auf 280 ml, beim Royco 226 auf 1000 ml. Teilchen größer als $3 \mu\text{m}$ wurden praktisch keine gemessen.

Die Angabe o.r. beim Kontrongerät bedeutet over range, d.h. eine zu hohe Zählrate. Letztere tritt im Kanal $> 0,5 \mu\text{m}$ schon bei $300 \text{ m}^3/\text{h}$ ein, bei $50 \text{ m}^3/\text{h}$ werden auch die höheren Kanäle davon erfaßt. Das Kontrongerät scheidet daher als Monitorgerät aus.

Dagegen liefern beide Royco-Geräte im Bereich $0,3$ bis $3 \mu\text{m}$ Teilchenzahlen, die den Aerosolkonzentrationen in etwa proportional sind. Erstaunlicherweise nehmen die Teilchenzahlen unterhalb $0,4 \mu\text{m}$ mit wachsender Aerosolkonzentration nicht zu, sondern ab. Eine höhere Aerosolkonzentration und eine längere Verweilzeit in der Mischstrecke bewirken also eine stärkere Agglomeration der kleinen Teilchen. Gleichzeitig erhöht sich der Anteil an größeren Teilchen durch Aufnahme der kleinen Teilchen überproportional.

Aus den Teilchenzahlen und -größen lassen sich die Aerosolkonzentrationen ausrechnen. In Tabelle 2 sind die Werte vom Royco 225 den Werten gegenübergestellt, die sich aus den gleichzeitig laufenden Impaktormessungen ergaben. Die Konzentrationen gemäß Streulichtmessung liegen um 20 bis 40 % unter den Impaktorkonzentrationen. Der Grund hierfür dürfte überwiegend in der Schwierigkeit liegen, Massenverteilungen über Anzahlverteilungen zu ermitteln. Zudem besitzt das Gerät Royco 225 nach Bild 10 zwischen $0,7$ und $1,4 \mu\text{m}$ einen Bereich, in dem keine eindeutige Zuordnung von Meßsignal und Teilchengröße existiert. Damit erklären sich auch die Unterschiede in den in Bild 11 aufgetragenen Verteilungskurven.

In Bild 12 und 13 sind für Öl- und MDI-Aerosole die Verteilungskurven des Gerätes Royco 226 mit jenem des Impaktors verglichen. Beim MDI-Aerosol ist die Streulichtkurve in den Feinbereich verschoben, die Konzentrationen liegen nur bei ca. 10 % der im Impaktor gemessenen Werte. Bei einer Überprüfung durch die Lieferfirma wurde eine Defo-

kussierung des Gerätes festgestellt. Korrigiert man die Verteilungskurve auf die des Kaskadenimpaktors, so erhält man Konzentrationen, die bei ca. 30 % der Impaktorwerte liegen. Mit dem Ölaerosol erhält man durch das Streulichtgerät fast gleiche Verteilungskurven wie mit dem Impaktor. Die Konzentrationen betragen jedoch auch hier nur ca. 30 % der Impaktorkonzentration. Die genaue Ursache dieser Differenz ist nicht bekannt, sie ist jedoch unzweifelhaft bei den Streulichtgeräten zu suchen.

Aus dem Verlauf der Verteilungskurven ist übrigens ersichtlich, daß die Teilchengrößen praktisch völlig auf den Bereich von 0,3 bis 3 μm beschränkt, d.h. auch nach unten hin begrenzt, sind.

Auf die Verwendbarkeit der Streulichtgeräte als Monitorsysteme haben die obigen Abweichungen keinen Einfluß. Im Prinzip sind beide Royco-Typen hierfür geeignet. Auf Grund unserer Erfahrungen scheint jedoch der Typ 225 etwas robuster zu sein, während beim Lasergerät 226 sowohl Defokussierungen als auch Verstopfungen in der Aerosolzuleitung auftraten.

9.2

Further investigations with Light Scattering
Zusatzuntersuchungen mit den Streulichtgeräten

Die Verfügbarkeit der Streulichtmeßgeräte gab die Gelegenheit, eine Reihe weiterer für das Projekt wichtiger Untersuchungen durchzuführen.

9.2.1

Mixing of aerosol stream with carrier air
Die Vermischung des Aerosolstromes mit der Trägerluft

Beim Eintritt in den Inhalationskäfig muß sich der Aerosolstrom vollständig mit dem Trägerluftstrom vermischt haben, da im anderen Fall die Versuchstiere unterschiedlichen Konzentrationen ausgesetzt würden. Bei unseren Versuchen besorgte die Durchmischung eine mehrere Meter lange Rohrstrecke, die bei den späteren Inhalationstests möglicherweise aus räumlichen Gründen nicht zur Verfügung steht. In die-

10.1 Entnahmen ohne Verweilzeitkammer

*Sampling without
reservoir chamber*

Tabelle 3 bringt eine chronologische Zusammenstellung der Ergebnisse. In einer 1. Meßserie vom 17.10.79 bis zum 16.1.80 wurden die Impaktorniederschläge im Labor von Herrn Dr. Vogtel nach unterschiedlichen Verfahren auf ihren MDI-Gehalt untersucht. Abgesehen von den hohen Konzentrationen liegen die analytisch nachgewiesenen MDI-Mengen weit unter den gravimetrischen Mengen.

Parallel zu unseren Impaktorentnahmen wurden von Herrn Dr. Vogtel, FE-DZA, Aerosol- und Gasproben mit Impingerflaschen, Gasmäusen und Fritten gezogen. Die analytische Untersuchung dieser Proben ergab ebenfalls große Defizite gegenüber den gravimetrischen Werten. Über diese Arbeiten wird von Herrn Dr. Vogtel ein eigener Bericht angelegt werden.

Ein Teil der Differenzen läßt sich mit den großen Schwierigkeiten erklären, die die Probenahme und Analyse derart geringer Aerosolmengen bereiten. So verteilen sich die in Tabelle 3 angegebenen Aerosolmengen auf nochmals bis zu 10 Größenfraktionen, die, jeweils gesondert gewogen, mit Tetrachlorkohlenstoff abgewaschen und analysiert werden mußten. In einem Zusatzversuch, bei dem die Verdüsung ohne Zyklone erfolgte, wurden die abgeschiedenen Aerosole in drei Fraktionen zusammengefaßt und durch IR-Messungen analysiert. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 mit angeführt. Hier wird auch bei der feinsten Fraktion noch eine 80 %-ige Übereinstimmung erzielt. Bei den weiteren Messungen wurden daher alle Fraktionen einer Probenahme gemeinsam abgewaschen und analysiert. Dabei ist zu beachten, daß die MDI-Niederschläge fest auf den Glasplatten haften und daher sehr sorgfältig abgewaschen werden müssen.

Auf der Suche nach Fehlermöglichkeiten wurde auch die Wägetechnik überprüft. So wurden u.a. Vergleichsmessungen mit einer gleichwertigen Waage in einer anderen Laborabteilung durchgeführt. Ferner wurden NaCl-Aerosole erzeugt und mit dem Impaktor aufgefangen. Die NaCl-Niederschläge wurden sowohl gravimetrisch als auch analytisch bestimmt. Alle diese Untersuchungen bestätigen die Zuverlässigkeit der

Impaktormethode und der Gravimetrie.

Es bestand jedoch die Möglichkeit, daß sich die MDI-Niederschläge im Impaktor während der langen Probenahmezeit umgewandelt hatten. Um das zu prüfen, wurden am 30.11.79 fünf MDI-Proben direkt, d.h. ohne den Umweg über die Aerosolform, auf Glasplättchen gebracht. Die Proben wurden bis zu 17 Stunden offen stehengelassen und von Zeit zu Zeit gewogen. Die Gewichte nahmen in diesem Zeitraum um maximal 5 % zu. Nach unterschiedlichen "Reaktionszeiten" wurden die Niederschläge abgewaschen und die Waschflüssigkeit analysiert. Nach Tabelle 4 besteht eine gute Übereinstimmung zwischen Wägung und Analyse. Man könnte daraus schließen, daß die Aerosole nach Abscheidung auf den Glasplatten keine Veränderung mehr erfahren. Im Impaktor allerdings werden die Niederschläge während der Entnahmezeit zusätzlich noch von einem Luftstrom angeblasen. Bislang ist unbekannt, ob hierdurch aktive Komponenten des MDI aus dem Niederschlag ausgetrieben werden können, wodurch der inerte Anteil im Niederschlag steigen würde.

In einer zweiten Meßserie vom 3.3.80 bis 10.3.80 wurden lediglich Impaktorproben gezogen. Die Niederschläge wurden nach Wägung abgewaschen und von Dr. Ebbighausen, FE-DZA, mittels IR-Analyse auf MDI untersucht. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 3 zusammengestellt. Die analytischen MDI-Mengen sind umgerechnet und direkt mit den gewogenen Mengen vergleichbar. Man sieht, daß bei Konzentrationen oberhalb 5 mg/m^3 zwischen beiden Methoden eine Übereinstimmung bis auf $\pm 10 \%$ gefunden wird, während bei niedrigen Konzentrationen zunehmend ein Defizit bei der Analyse auftritt.

Sampling with Reservoir

10.2

Entnahmen mit Verweilzeitkammer

In der bis dahin benutzten Meßstrecke waren die Aerosole bis zum Auffangen im Meßgerät nur einige Sekunden der Umgebungsluft ausge-

setzt. Im später vorgesehenen Inhalationskäfig beträgt die mittlere Verweilzeit jedoch 2 Minuten. Nachdem z.T. bei den bisherigen Untersuchungen Umwandlungen bzw. "Verluste" von MDI aufgetreten waren, mußte sichergestellt werden, daß die Versuchstiere nicht ein bereits weitgehend abreagiertes MDI inhalieren würden, Aus diesem Grunde wurde als Verweilzeitkammer eine Kabine in die Meßstrecke eingebaut, bei den entsprechenden Versuchen wurden die Aerosolproben vor und hinter der Kabine entnommen. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Zusätzlich zu den dort aufgeführten Analysen wurden weitere Impaktorproben z.B. zur Bestimmung von org. C verwandt. Parallel zu den Impaktorentnahmen wurden an einigen Tagen auch wieder von Dr. Vogtel Aerosolproben mit Waschflaschen und Gasmäusen gezogen. Über diese Ergebnisse wird von Dr. Vogtel wieder gesondert berichtet werden.

In Tabelle 5 sind in der 2. Spalte die durch die Kabine gesaugten Luftmengen angegeben. Daraus ergeben sich die in der 4. Spalte angegebenen mittleren Verweilzeiten des Aerosols. Die Zeiten in der 3. Spalte beziehen sich auf die Entnahme. Es sind die maximalen Zeiten, die das MDI bis zum Abwaschen als Niederschlag auf den Glasplättchen verbringen kann. Alle Entnahmezeiten sind größer als die Verweilzeiten.

In der 4. Spalte ist die Bemerkung Staub eingetragen, wenn die nachfolgenden Werte sich auf Staubmessungen der angesaugten Luft beziehen. Die Messungen liefen parallel zu den Verdüsungsmessungen. Ohne Verdüsung ergaben sich praktisch gleiche Staubkonzentrationen für den Rohreintritt sowie vor und nach der Kabine. Die Staubwerte liegen zwischen 0,16 und 1,62 mg/m³, weisen also starke zeitliche Schwankungen auf. Bei geringen Aerosolkonzentrationen unter 5 mg/m³ müssen die Staubwerte von den gravimetrischen Aerosolwerten abgezogen werden, um einen Vergleich mit den analytischen MDI-Werten sinnvoll zu machen.

In Spalte 5 und 6 sind die Absolutmengen der aufgefangenen Aerosole, in Spalte 7 und 8 die daraus abgeleiteten Konzentrationen eingetragen.

Jeweils gegenübergestellt sind die gravimetrisch und analytisch (überwiegend mittels IR-Messung) ermittelten Werte. Die eingeklammerten Werte beziehen sich immer auf die Entnahme hinter der Kabine, die anderen Werte wurden vor der Kabine gemessen.

Die mit dem Kaskadenimpaktor gravimetrisch gemessenen Absolutmengen bzw. Konzentrationen stimmen weitgehend vor und hinter der Kabine überein. Das gleiche gilt für die aus den Impaktorniederschlägen analytisch bestimmten MDI-Mengen. Letzteres heißt aber, daß die Verweilzeit der Aerosole in der Kammer keine merkliche Umwandlung des MDI der Aerosole bewirkt. Das gilt auch für kleinste gemessene Konzentrationen.

Etwas weniger eindeutig fällt der Vergleich zwischen dem gravimetrischen und dem analytischen Aerosolnachweis aus. Am besten geht man hier von den Konzentrationen aus. In Tabelle 6 sind die gravimetrisch und analytisch erhaltenen mittleren Konzentrationen (vor und hinter der Kabine) geordnet nach abfallenden Konzentrationen aufgetragen. Zusätzlich ist das Verhältnis der beiden Konzentrationen in Prozent angegeben. Der Staubanteil wurde jeweils vorher von den gravimetrischen Werten abgezogen. Es kann um so weniger MDI in den Impaktorniederschlägen nachgewiesen werden, je geringer die Aerosolkonzentrationen sind.

Das könnte heißen, daß bei geringen Aerosolkonzentrationen die Umwandlung des MDI schneller und vollständiger vor sich geht als bei hohen Konzentrationen.

10.3

of results
Diskussion der Ergebnisse

Die Ergebnisse werfen u.a. folgende Fragen auf: 1. Warum stimmen Gravimetrie und Analytik für größere, nicht aber für kleine Aerosolkonzentrationen überein? 2. Sind die Differenzen im Aerosol selbst oder lediglich in der Probenahme begründet?

Es ist zu sagen, daß mit abnehmenden Aerosolkonzentrationen die meßtechnischen Probleme (Entnahme, Gravimetrie, Analytik) zunehmen. Z.T. macht sich auch bereits der Staub in der Umgebungsluft störend bemerkbar. Ferner sind hier die Entnahmezeiten sehr groß. Während dieser Zeit wird der Niederschlag von einem scharfen Luftstrom angeblasen. Falls hierdurch irgendwelche aktiven Komponenten ausgetrieben werden, muß sich bei der anschließenden analytischen MDI-Bestimmung ein Defizit gegenüber der Gravimetrie ergeben. (Zur Klärung dieses Sachverhaltes sollen noch einige Versuche mit angeblasenen, nicht-aerosolförmigen MDI-Proben durchgeführt werden).

Falls bei diesen Untersuchungen eine Übereinstimmung zwischen Gravimetrie und Analytik erreicht wird, muß das Defizit im Aerosol selbst gesucht werden. Denkbar wäre ein Ausdampfen der aktiven Komponente aus dem Aerosol bis zur Einstellung des entsprechenden Partialdampfgleichgewichtes. Dadurch würde sich wieder eine Diskrepanz zwischen Gravimetrie und Analytik ergeben. Da der Partialdampfdruck von der Aerosolkonzentration unabhängig ist, macht sich das Defizit bei höheren Konzentrationen weniger bemerkbar.

Zur Klärung dieses Sachverhaltes sollte nochmals in sorgfältigen Untersuchungen der Gesamtgehalt des MDI in der Meßluft, d.h. aerosol- und dampfförmig, gemessen werden. Das Defizit im Aerosol müßte durch den jeweiligen dampfförmigen Anteil kompensiert werden.

Als dritte Möglichkeit bleibt schließlich eine teilweise Reaktion des MDI an der Oberfläche der Aerosolteilchen mit der Umgebungsluft. Hierbei wäre allerdings weniger erklärlich, warum das Defizit sich hauptsächlich bei kleinen Konzentrationen bemerkbar macht. Außerdem müßte die Reaktionszeit einen Einfluß haben, d.h. die Ergebnisse vor und nach der Verweilzeitkammer müßten voneinander abweichen.

Abschließend sei noch auf /15/ hingewiesen. Auch dort ergaben sich Schwierigkeiten beim Nachweis von MDI in Aerosolen.

Literatur

- /1/ Jahresversammlung der GAF Düsseldorf,
Oktober 1979
- /2/ J.P. Schreider, J.O. Hutchens
Particle deposition in the guinea pig respiratory tract
J. Aerosol Sci. 10 (1979) S. 599/607
- /3/ A. Bürkholz et al.
Primäre Tropfengrößenverteilung und atembare Feinanteil
beim Lackspritzen durch Druckluftzerstäuberdüsen
Farbe und Lack 82 (1976) 8, S. 693/698
- /4/ Technical Information
Recommendations for the Handling of Aromatic
Isocyanates
New York, 1976
- /5/ VDI-Richtlinie, VDI 3491, Blatt 2
Messen von Partikeln, Herstellungsverfahren
für Prüfaerosole; Grundlagen und Übersicht. 1977.
- /6/ U. Reimann, R. Peilman
Optimierung der Vernebelung von Flüssigkeiten mit
Ultraschall unter Berücksichtigung der Probleme bei
höheren Frequenzen
Forsch. Ing.-Wes. 42 (1976) 1, S. 1/7
- /7/ Carl Heyer GmbH, Bad Ems
- /8/ VDI-Richtlinie VDI 3491, Blatt 3
Messen von Partikeln, Herstellen von Latex-Aerosolen
unter Verwendung von Zerstäuberdüsen. 1979.
- /9/ Opto - Elektronische Instrumente GmbH, Karlsruhe
- /10/ Firma Schlick, 8630 Coburg
- /11/ Firma Kratel, 7016 Gerlingen 2 - Stuttgart
- /12/ Firma Polytec, 7517 Waldbronn-Karlsruhe
- /13/ Firma Kontron-Technik, 8057 Eching
- /14/ Firma Royco-Instruments, 7250 Leonberg 2
- /15/ V. Dnarmarajan
Occupational exposures to Methylene Bisphenylisocyanate
(MDI): Gaseous or Aerosol
J. of Environ. Pathol. Toxic. (1979) 2 (5), S. 1/8

d	\bar{d}	$\frac{n \cdot 10^{-3}}{280 \text{ ml}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$	$\frac{n \cdot 10^3}{280 \text{ ml}}$	$\frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$
μm					
0,3 - 0,5	0,4	946	0,12	361	0,05
0,5 - 0,7	0,6	543	0,23	195	0,09
0,7 - 1,4	1,0	190	0,35	55	0,12
1,4 - 2,0	1,7	121	1,12	26	0,23
> 2,0	2,0	0	0	0	0
Summe mg/m^3			1,82		0,49
Aerosolkonzentration Impaktor mg/m^3			2,3		0,8

Tabelle 2: Vergleich der mit dem Royco 225 und dem Impaktor gemessenen Aerosolkonzentrationen

VT 102 076/2

D a t u m	Luftstrom Q m ³ /h	Entnahmezeit t min	Aerosol absolut mg		Aerosolkonzentrat mg/m ³	
			gravimetr.	anal.MDI	gravimetr.	anal.MDI
17.10.79	75	10	0,6		7,2	2,9
22.10.79	100	5	1,55		58	5,75
22.11.79	75	35	1,24		35	3-5
	75	35	2,55		34	3-5
7.12.79	75	10	5,7		121	102
	75	10	5,5		118	88
16. 1.80	100	15	2,2		32	6,2
	100	20	2,9		32	13
3. 3.80	100	60	0,7	0,33	2,5	1,15
	100	60	1,04	0,4	3,7	1,38
4.3.80	62	62	1,5	1,3	5,0	4,3
	62	62	2,2	1,6	8,1	5,9
5.3.80	66	15	6,7	6,1	94	85
10.3.80	100	30	1,15	1,1	8,2	7,8
	100	120	0,34	0,17	0,6	0,3

Tabelle 3: Vergleich des gravimetrischen und des analytischen (IR) Nachweises der Aerosolniederschläge im Kaskadenimpaktor. 1. u. 2. Serie.

VI 102 076/2

Datum	Wägung mg	Analyse (IR)	Reaktionszeit min
30.11.79 (MDI-Proben in Umgebungsluft)	4,2	4,0	0
	3,13	3,5	5
	4,8	3,5	30
	4,1	3,5	1000
3.3.80 (fraktionierte Aerosolproben)	1,03	0,83	Fraktion 0,3 - 1 µm
	1,45	0,41	1 - 3 µm
	1,48	1,44	> 3 µm

Tabelle 4: Vergleich von Gravimetrie und IR-Analyse

Konzentrationen mg/m ³		%	Entnahmezeit t min
gravimetrisch	analytisch		
60	50	83	15
52,5	47,5	90	15
47	39	83	16
5,6	5,2	93	50
2,1	1,8	85	120
1,1	0,5	46	120
1,1	0,5	46	120
0,97	0,60	62	112

Tab. 6: Vergleich des gravimetrischen und analytischen
Nachweises von MDI-Niederschlägen

VT 102 076/2

D a t u m	Q m ³ /h	t min	Verweilzeit min	Aerosol absolut mg		Aerosolkonzentrat. mg/m ³	
				gravim.	anal. MDI	gravim.	anal. MDI
18.3.80	100	116	Staub	1,85		0,33	
	100	112	4,1	0,72 (0,62)	0,33 (0,30)	1,37 (1,24)	0,63 (0,57)
21.3.80	66	120	Staub	0,89		1,62	
	66	15	6,0	4,00 (4,50)	3,10 (3,78)	60,7 (62,5)	47,0 (54,2)
24.3.80	100	120	Staub	0,7	< 0,02	1,42	
	100	120	4,1	2,10 (1,73)	0,96 (1,10)	3,78 (3,10)	1,74 (1,79)
28.3.80	100	335	Staub	0,23	< 0,04	0,16	
	100	120	4,1	0,78 (0,68)	0,30 (0,27)	1,42 (1,23)	0,56 (0,49)
	100	120	4,1	0,91 (0,47)	0,30 (0,30)	1,65 (0,85)	0,54 (0,54)
1.4.80	67	310	Staub	0,31		0,24	
	67	15	6,0	3,64 (3,48)	3,33 (3,16)	53,6 (50,7)	49,0 (46,0)
	67	16	6,0	3,41 (3,35)	2,80 (2,70)	47,5 (46,0)	40,0 (38,0)
10.4.80	100	85	Staub	0,38	0,007	0,91	
	100	50	4,1	1,65 (1,56)	1,31 (1,25)	6,73 (6,27)	5,34 (5,02)

Tabelle 5: Vergleich des gravimetrischen und des analytischen Nachweises (IR)
der Aerosolniederschläge im Kaskadenimpaktor. 2. Serie mit Kabine.

VT 102 076/2

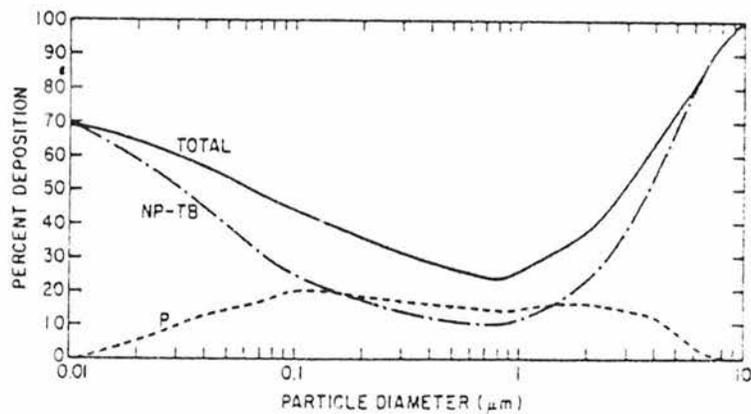


Fig. 1. Percent deposition as a function of particle diameter (unity density spherical particles) in the entire respiratory tract (TOTAL), in the nasopharyngeal-tracheobronchial region (NP-TB) and in the pulmonary region (P).

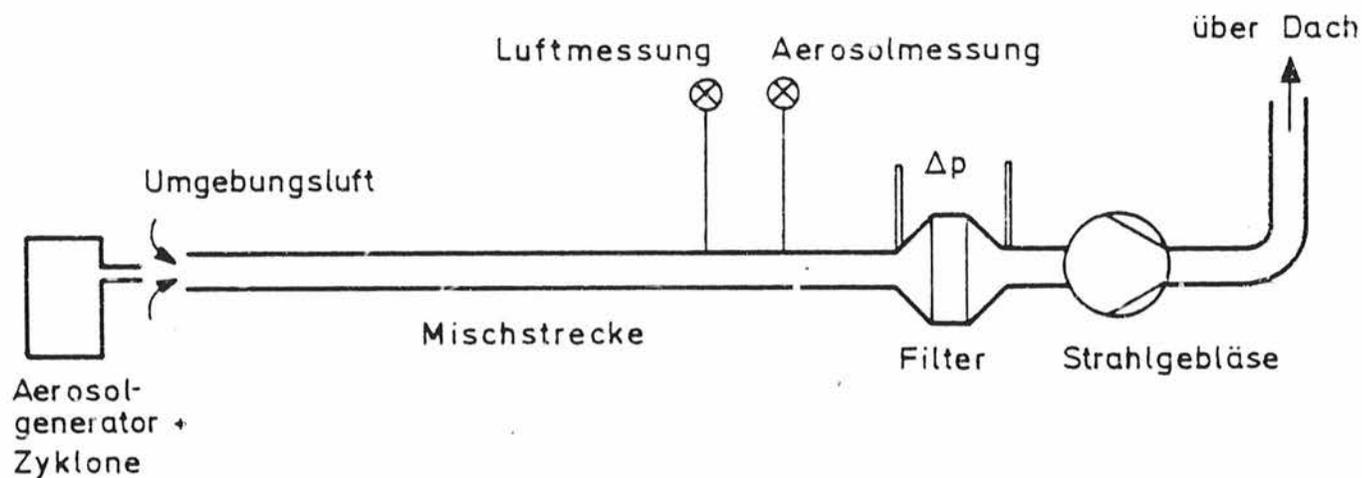


Bild 2: Meßstand

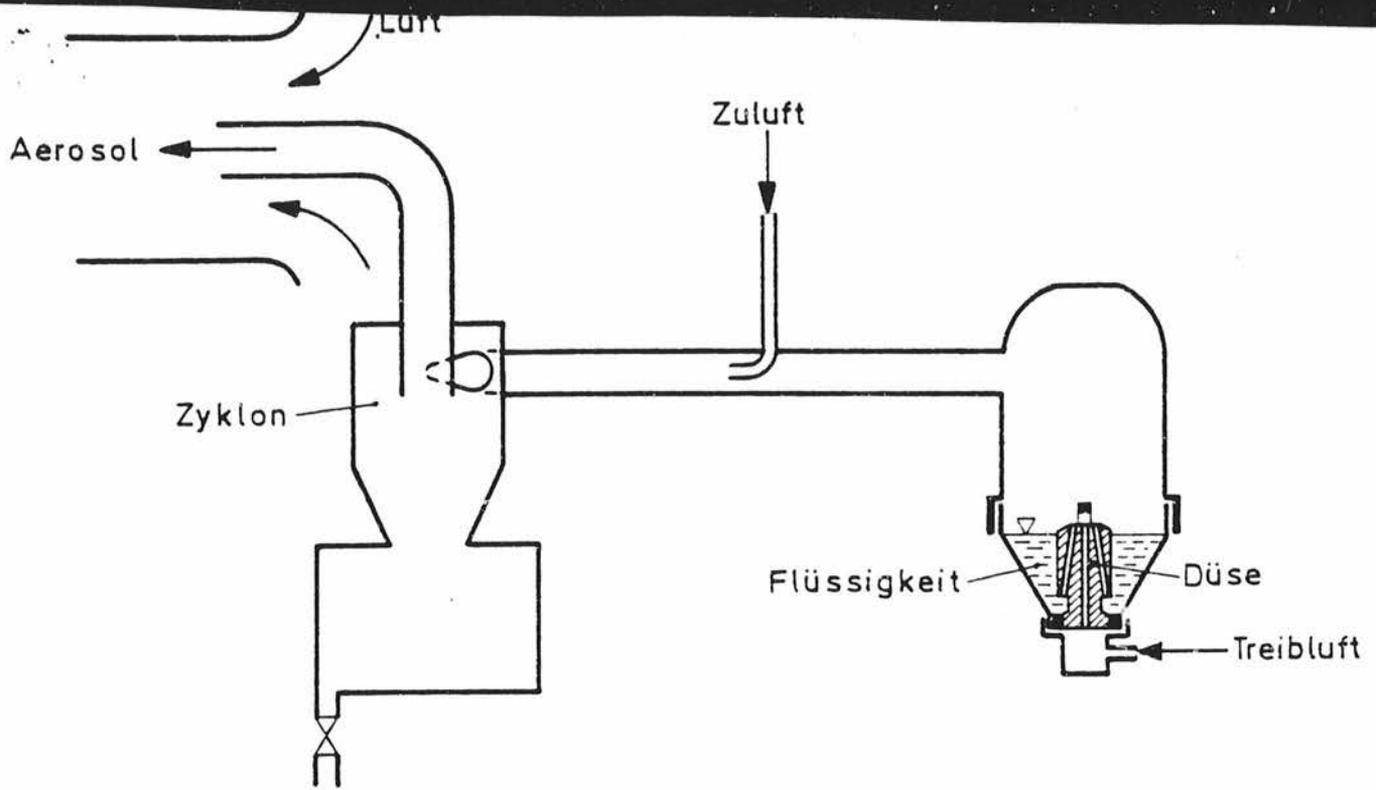


Bild 3: Generator und Abscheider 1 mg/m³, schematisch

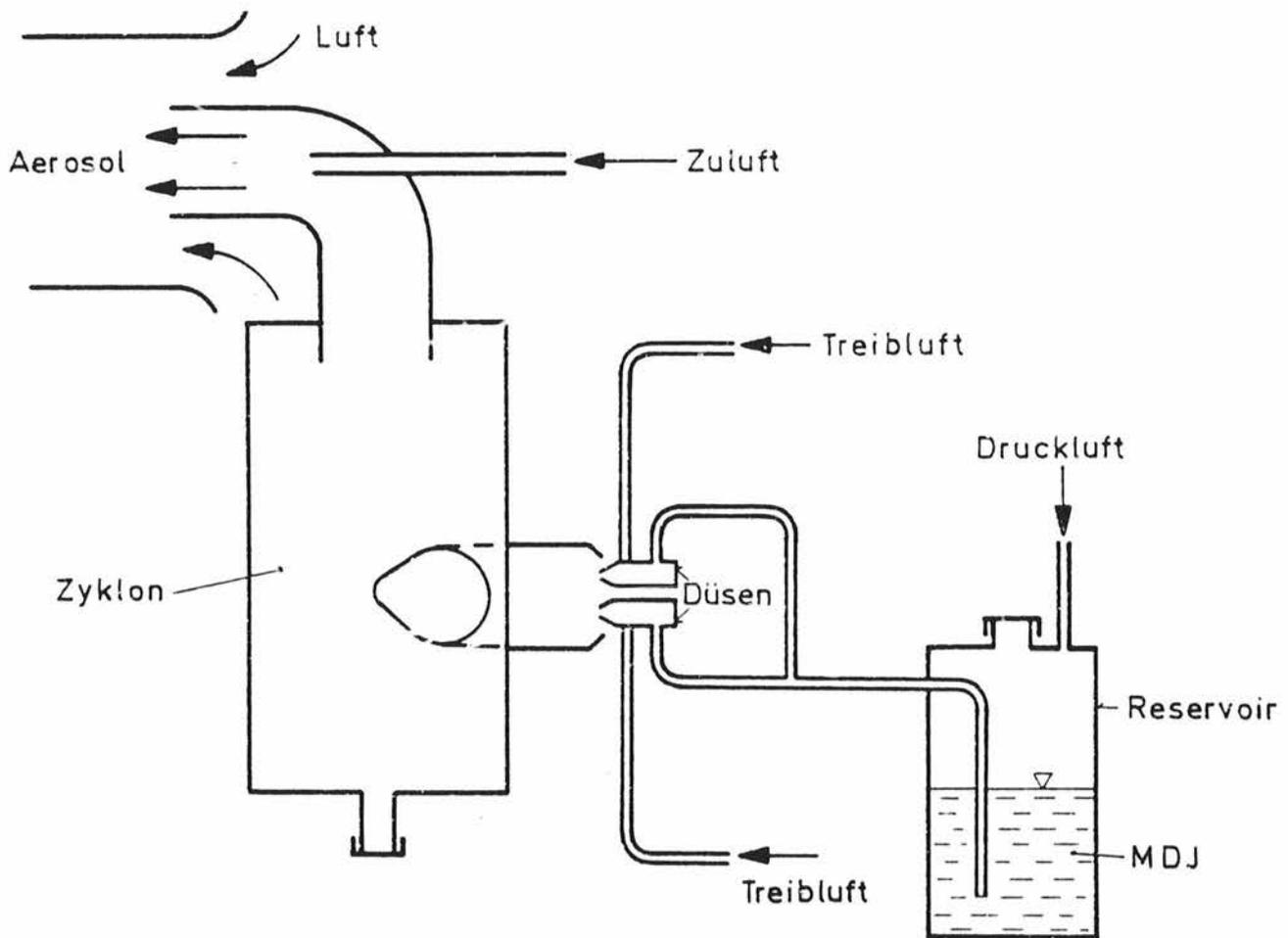
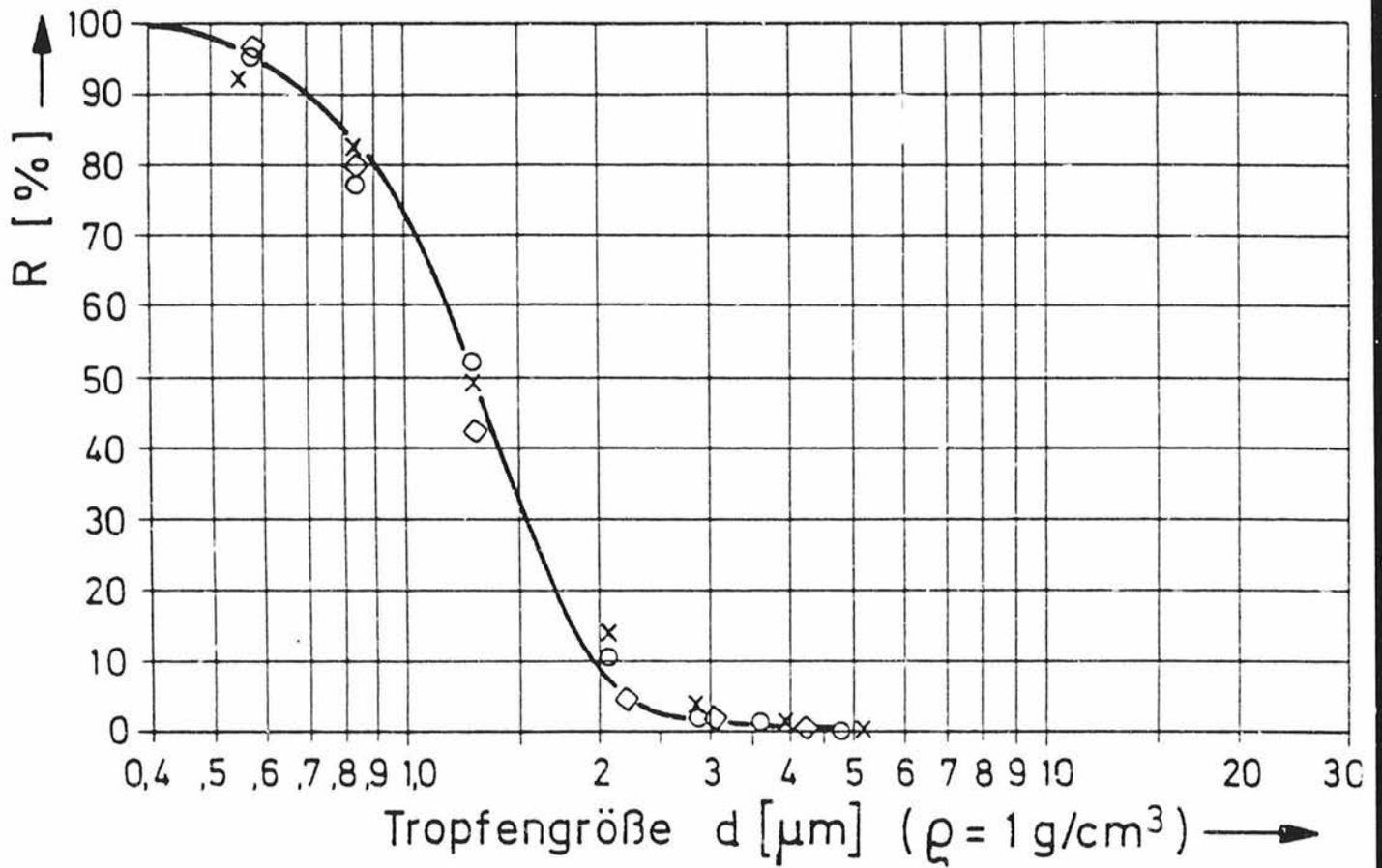


Bild 4: Generator und Abscheider 300 mg/m³, schematisch



	Treibluft bar	Zuluft bar	Aerosol mg / m^3
\diamond	4	0,6	3,5
\circ	3	0,6	1,6
\times	2	1,2	1,0

Bild 5: Aerosolverteilungen Ersatzflüssigkeit.
Abgewandelte Inhalationsdüse mit Zyklon

sem Falle muß ein Mischaggregat eingesetzt werden. Als solches wurde von uns ein Mischer der Fa. Sulzer, Winterthur, getestet (Mel-lapack). Hierzu wurde die Aerosolverteilung über einen Rohrquerschnitt in 1,6 m Entfernung vom Aerosolgenerator gemessen, und zwar mit und ohne Zwischenschaltung des 0,34 m langen Mischers.

In Bild 14 sind die mit dem Royco-Gerät 225 gemessenen Teilchenzahlen (wie auch in Bild 15 und 16 bezogen auf 280 ml) in Abhängigkeit von der Entfernung von der Rohrwand eingetragen. Die Rohrmitte liegt bei 100 mm. Die Abszisse ist eine Zeitachse, zwischen den einzelnen Meßpunkten liegt etwa 1 min.

Ohne Mischer treten besonders an den Rohrwänden starke, auch zeitliche Schwankungen der Teilchenzahlen auf. Mit Mischer haben letztere dagegen eine bemerkenswerte Konstanz und Gleichverteilung.

Influence Temp on atomization

9.2.2

Temperatureinfluß auf die Verdüsung von MDI

Bei der Verdüsung von MDI auf dem Freiluftstand wurde bei kühler Witterung eine zeitliche Abnahme der Aerosolkonzentration festgestellt. Gleichzeitig wurde eine Abkühlung der Düse bemerkt. Daraufhin wurde mit einem Thermoelement die Temperatur des MDI in der Düse gemessen. Sie nahm während ca. 1 h von 13 auf 8°C ab, die Konzentration ging etwa auf die Hälfte zurück. Die Ursache liegt in der Abnahme der Viskosität des MDI.

Den Einfluß der Temperatur auf die Aerosolkonzentration zeigt Bild 15. Hier wurde das MDI während der Verdüsung langsam von 10 auf 40°C aufgeheizt. Die Partikelzunahme liegt zwischen einer und zwei Zehnerpotenzen. Je nach der Temperatur des Versuchsraumes muß später u.U. der Aerosolgenerator auf konstanter Temperatur gehalten werden. Bei konstanter Temperatur wird auch ein zeitlich konstantes Düsenspektrum erreicht.

Influence pressure on spray

9.2.3 Druckeinfluß auf die Verdüsung

Der starke Einfluß des Treibdruckes auf die Verdüsung wurde bereits bei den früheren Versuchen mit dem Kaskadenimpaktor festgestellt. Ohne Verwendung eines Zyklons wurden z.B. mit dem Impaktor bei 2, 5 und 7 bar Überdruck 3,8; 18 und 12 mg/l³ gemessen. In Bild 16 sind die bei stufenweiser Druckerhöhung im Roycozähler 225 gemessenen Teilchenzahlen aufgetragen. Auch hier findet man wieder eine Abnahme bei 7 bar. Dennoch erlaubt die Änderung des Verdüsdrukkes eine Variation der Aerosolkonzentration um mindestens eine Zehn erpotenz.

Anal. investigs of aerosols

10. Analytische Aerosoluntersuchungen

Bekanntlich reagiert MDI mit Wasser unter Bildung von Folgeprodukten. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist eine Funktion der Temperatur, aber auch der Verteilung. Wegen ihrer großen spez. Oberfläche können feine Aerosole relativ schnell mit Luftfeuchtigkeit reagieren.

Es ist daher von Interesse, ob die Aerosole bei einer mittleren Aufenthaltsdauer im Tierkäfig von 2-3 min Überwiegend als Ursprungssubstanz oder bereits als Reaktionsprodukt inhaliert werden.

In Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Keller sollten daher analytische Aerosoluntersuchungen durchgeführt werden. Dazu mußte von uns ein Aerosol entsprechender Feinheit und Konzentration erzeugt werden. Die Überwachung des Aerosols erfolgte durch Messungen mit dem Kaskadenimpaktor. Der Impaktor diente aber gleichzeitig auch als Probenahmegerät. Dazu wurden die MDI-Niederschläge auf den Glasplättchen gewogen und anschließend abgewaschen. Die Waschflüssigkeit wurde in das org. anal. Labor geliefert und dort chemisch auf ihren Gehalt an MDI untersucht. Die analytisch nachgewiesene Menge an MDI wurde so- dann mit der gravimetrisch bestimmten Menge verglichen.

Q m ³ /h		300 (1 mg/m ³)	200 (1,5 mg/m ³)		100 (3 mg/m ³)		50 (6 mg/m ³)	
		n	n	%	n	%	%	
Kontron 200 - 6	> 0,5 µm	o.r.			o.r.		o.r.	
	> 1 µm	30			88	97	o.r.	
	> 2 µm	9			36	133	70	130
Royco 225	> 0,3 µm	361	463	86	759	70	1994	92
	> 0,5 µm	195	260	88	453	77	672	58
	> 0,7 µm	55	77	93	154	92	321	98
	> 1,4 µm	25	38	100	90	120	237	156
Royco 226	0,1 - 0,17 µm	877	666	51	200	8	86	2
	0,17 - 0,27 "	922	723	52	641	22	171	3
	0,27 - 0,42 "	1044	973	62	1165	50	926	15
	0,42 - 0,62 "	511	535	70	929	60	1179	38
	0,62 - 0,87 "	396	446	74	879	73	1306	54
	0,87 - 1,17 "	191	226	80	540	95	1064	92
	1,17 - 1,52 "	96	115	80	303	100	705	124
1,52 - 1,92 "	24	28	78	87	120	261	180	

Tabelle 1 : Teilchenzahlen (in 10³) bei unterschiedlichen
Aerosolkonzentrationen

o.r. = over range

VI 102 076/2

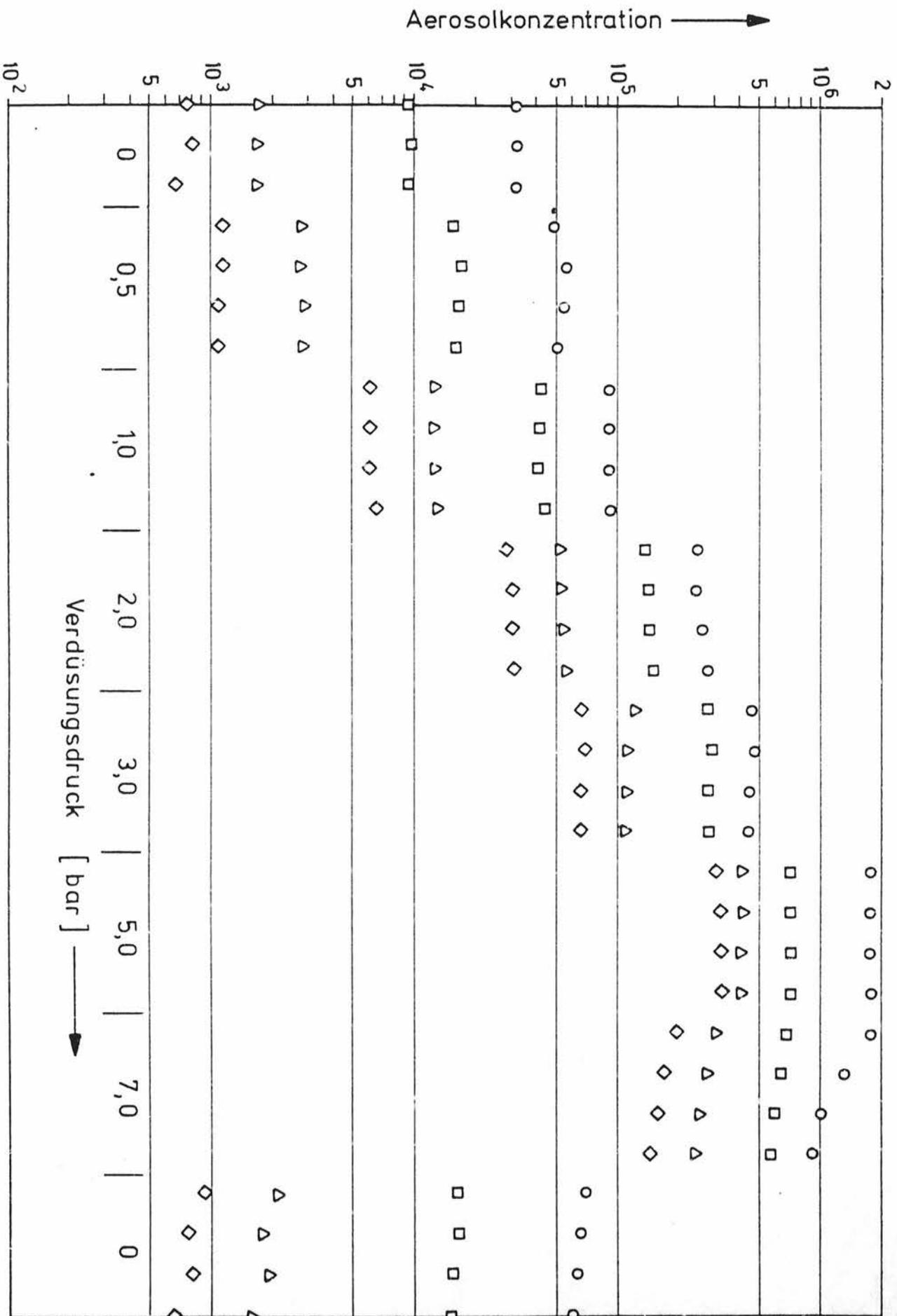


Bild 16: Abhängigkeit der Aerosolkonzentration (Ersatzflüssigkeit) vom Verdünsungsdruck

○ ≙ 0,3 μm ; □ ≙ 0,5 μm ; △ ≙ 0,7 μm ; ◇ ≙ 1,4 μm

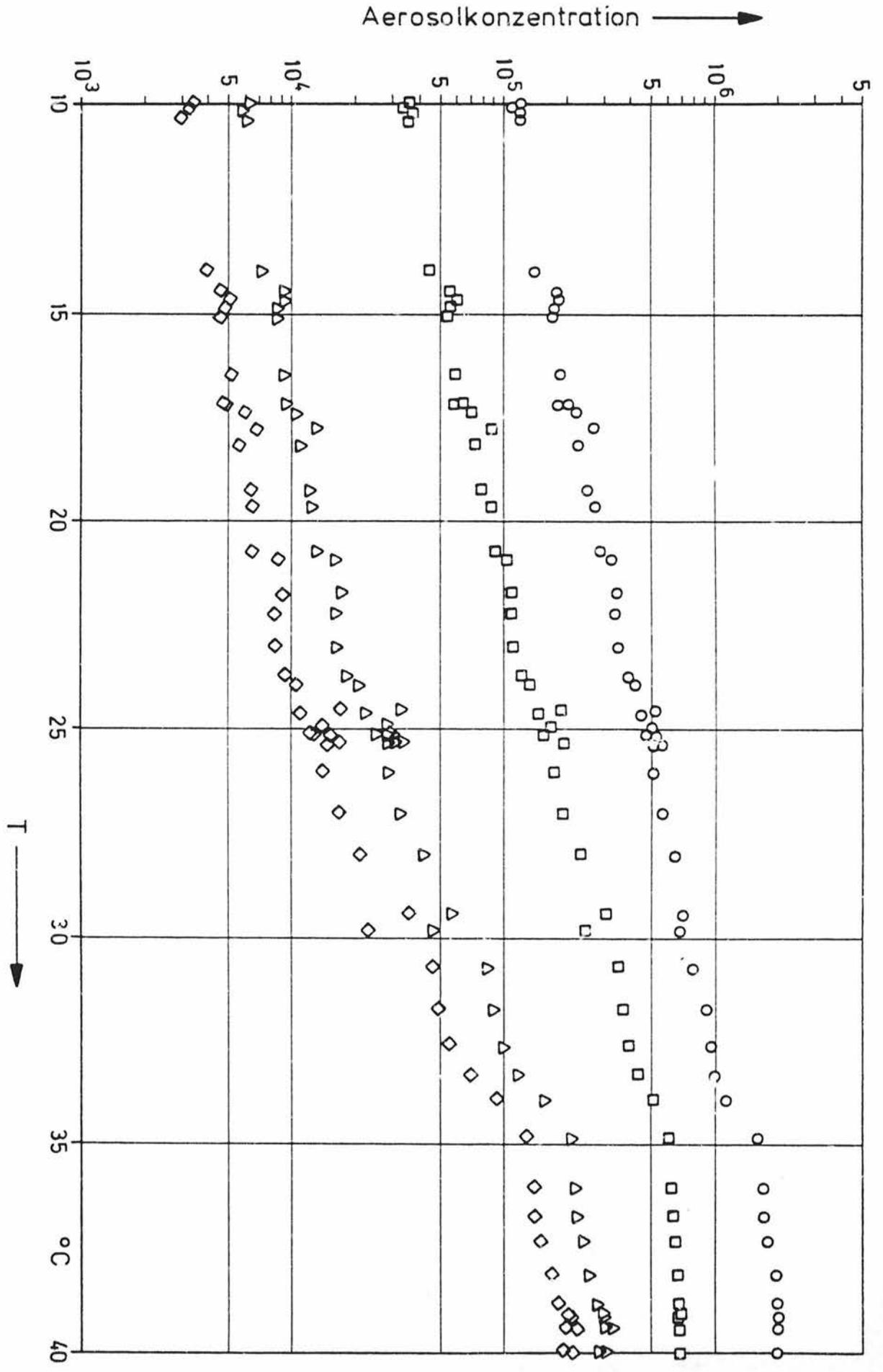


Bild 15: Abhängigkeit der Aerosolkonzentration von der Temperatur des verdunsteten MDI

○ ≅ 0,3 μm ; □ ≅ 0,5 μm ; △ ≅ 0,7 μm ; ◇ ≅ 1,4 μm

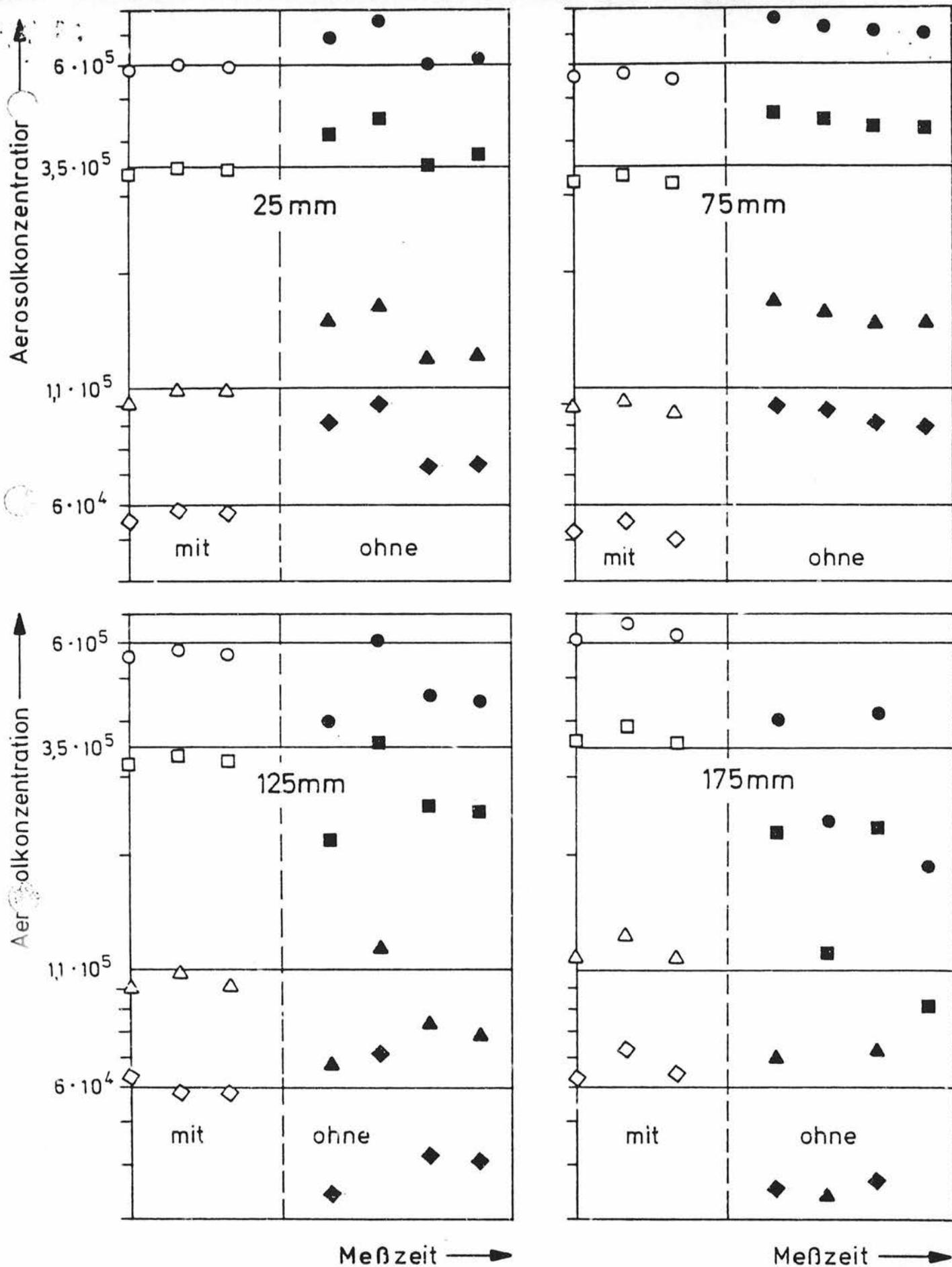
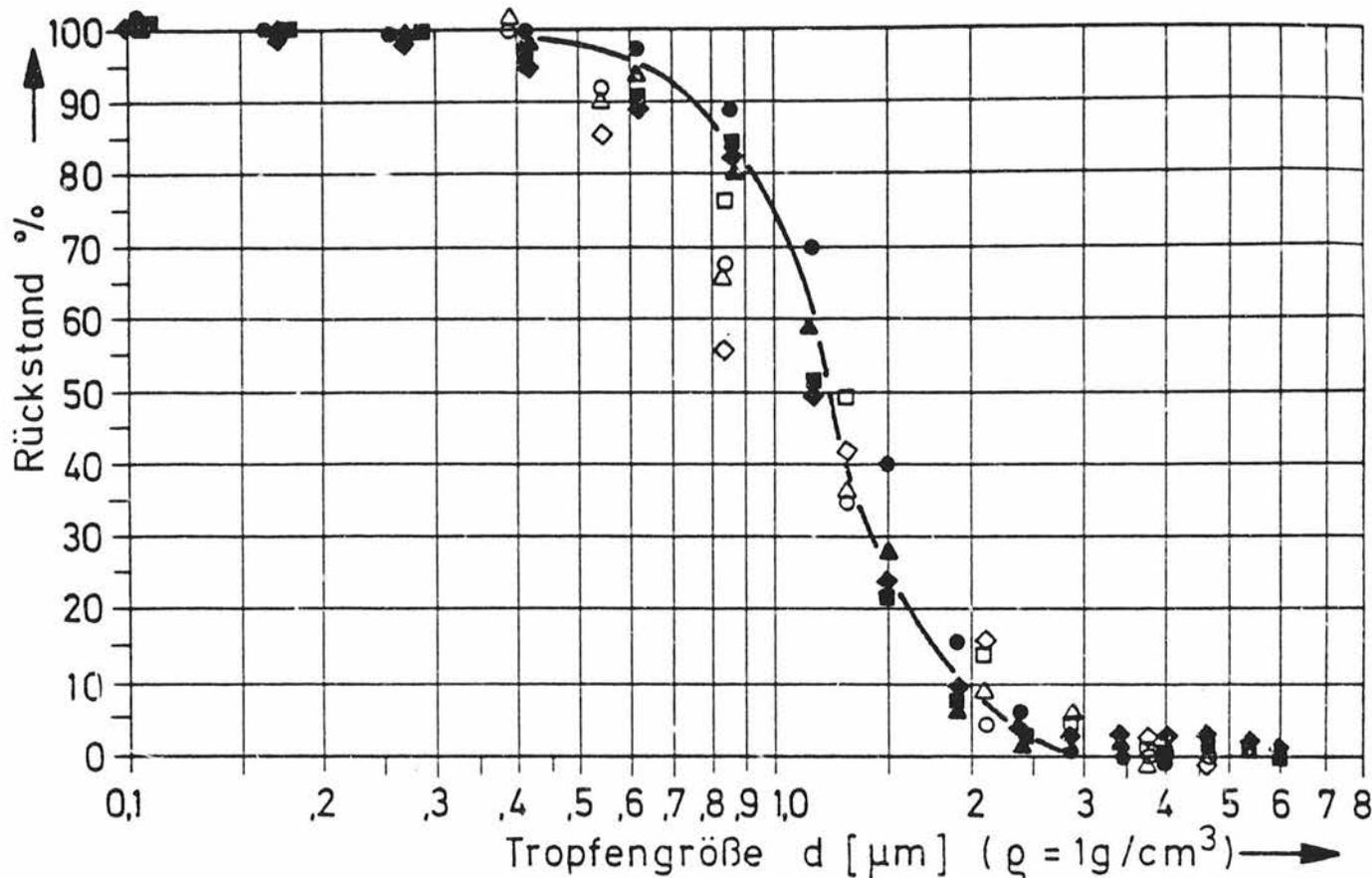


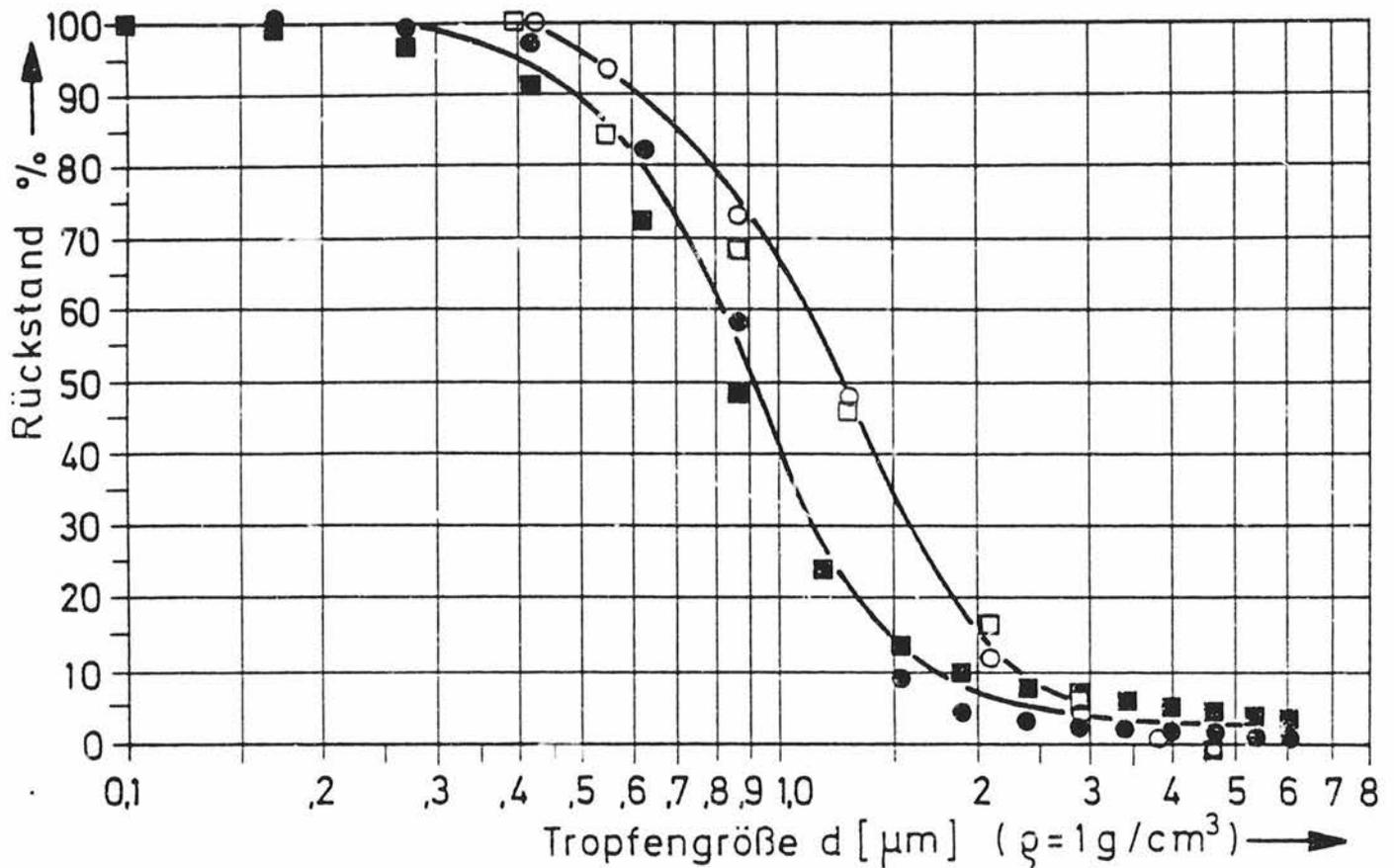
Abbildung 14:
Wirkung eines statischen Mischers auf die räumliche und zeitliche Aerosolverteilung in einem Rohrdurchmesser (200 mm).

○● ≙ $0,3 \mu\text{m}$; □■ ≙ $0,5 \mu\text{m}$; △▲ ≙ $0,7 \mu\text{m}$; ◇◆ ≙ $1,4 \mu\text{m}$



Symbol	Durchsatz m ³ /h	Konzentration mg/m ³	Meßgerät
○	50	6,0	Kaskadenimpaktor
△	100	2,5	
□	200	2,0	
◇	300	1,0	
●	50	1,75	Royco LAS-226
▲	100	0,75	
■	200	0,30	
◆	300	0,27	

Bild 13: Vergleich der Aerosolgrößenverteilung der Ersatzflüssigkeit gemäß Kaskadenimpaktor und Streulichtgerät Royco LAS 226



Symbol	Durchsatz m ³ /h	Konzentration mg/m ³	Meßgerät
○	100	3,75	Kaskadenimpaktor
□	300	1,19	
●	100	0,37	Royco LAS-226
■	300	0,08	

Bild 12: Vergleich der Aerosolgrößenverteilung von MDI gemäß Kaskadenimpaktor und Streulichtgerät Royco LAS 226

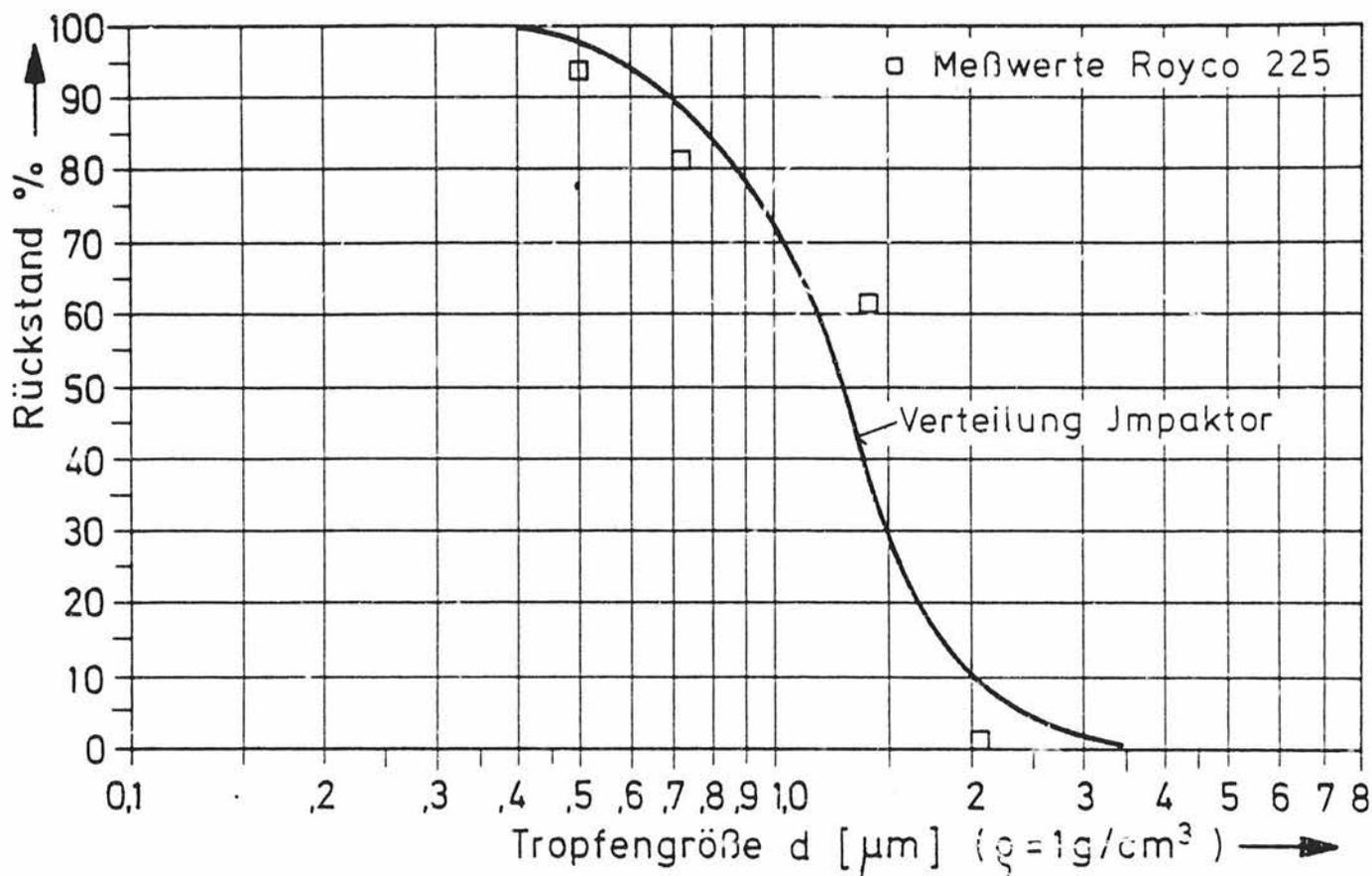


Bild 11: Vergleich der Aerosolgrößenverteilung
gemäß Kaskadenimpaktor und Streu-
lichtgerät Royco 225

CALIBRATION CURVE FOR
ROYCO PARTICLE COUNTER

DATE: 9-5-79
TECH: TONY B

MODEL 255 S/N 441
SENSOR 241 S/N 4416
PLUG-IN 518 S/N 2710

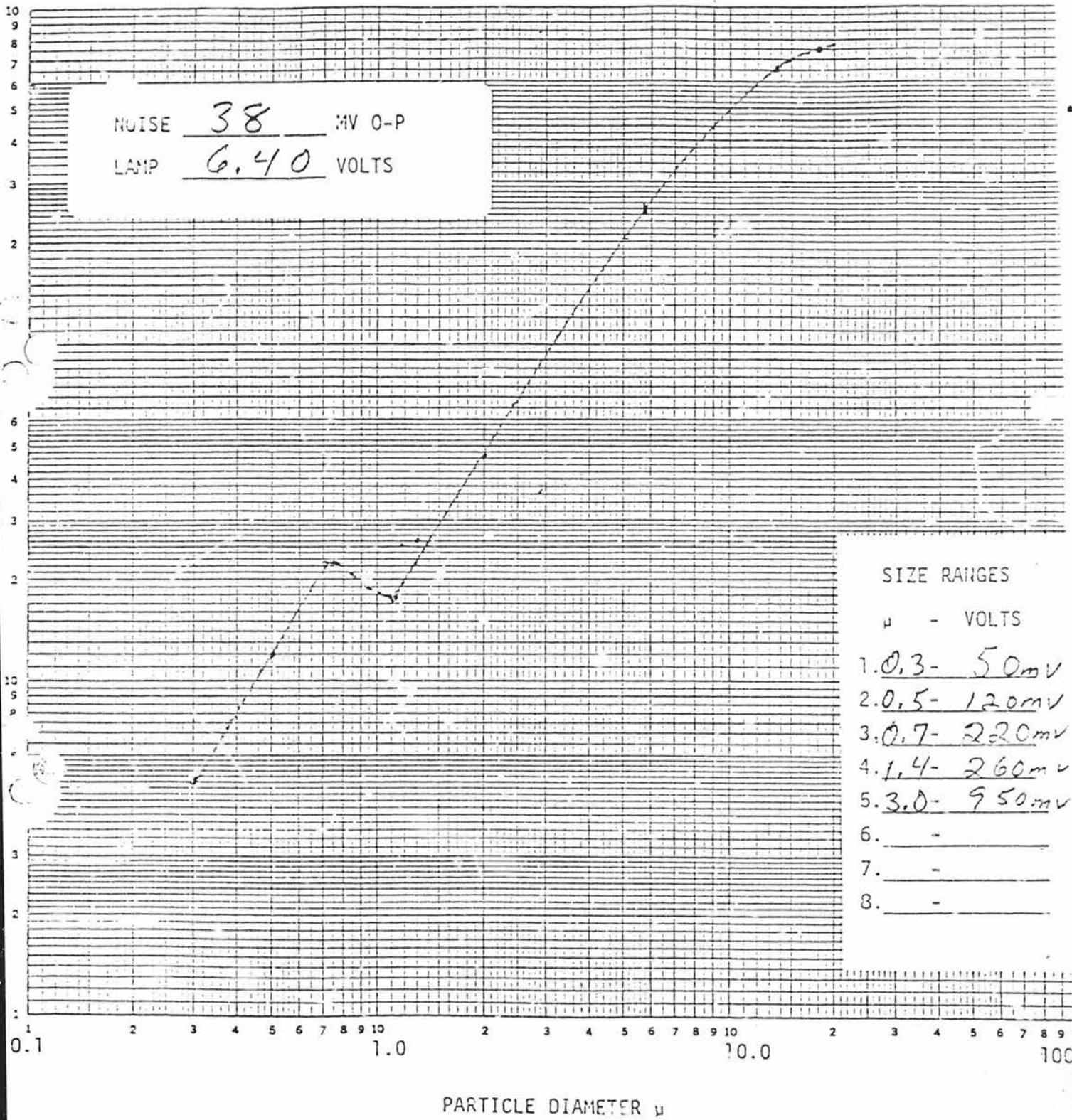
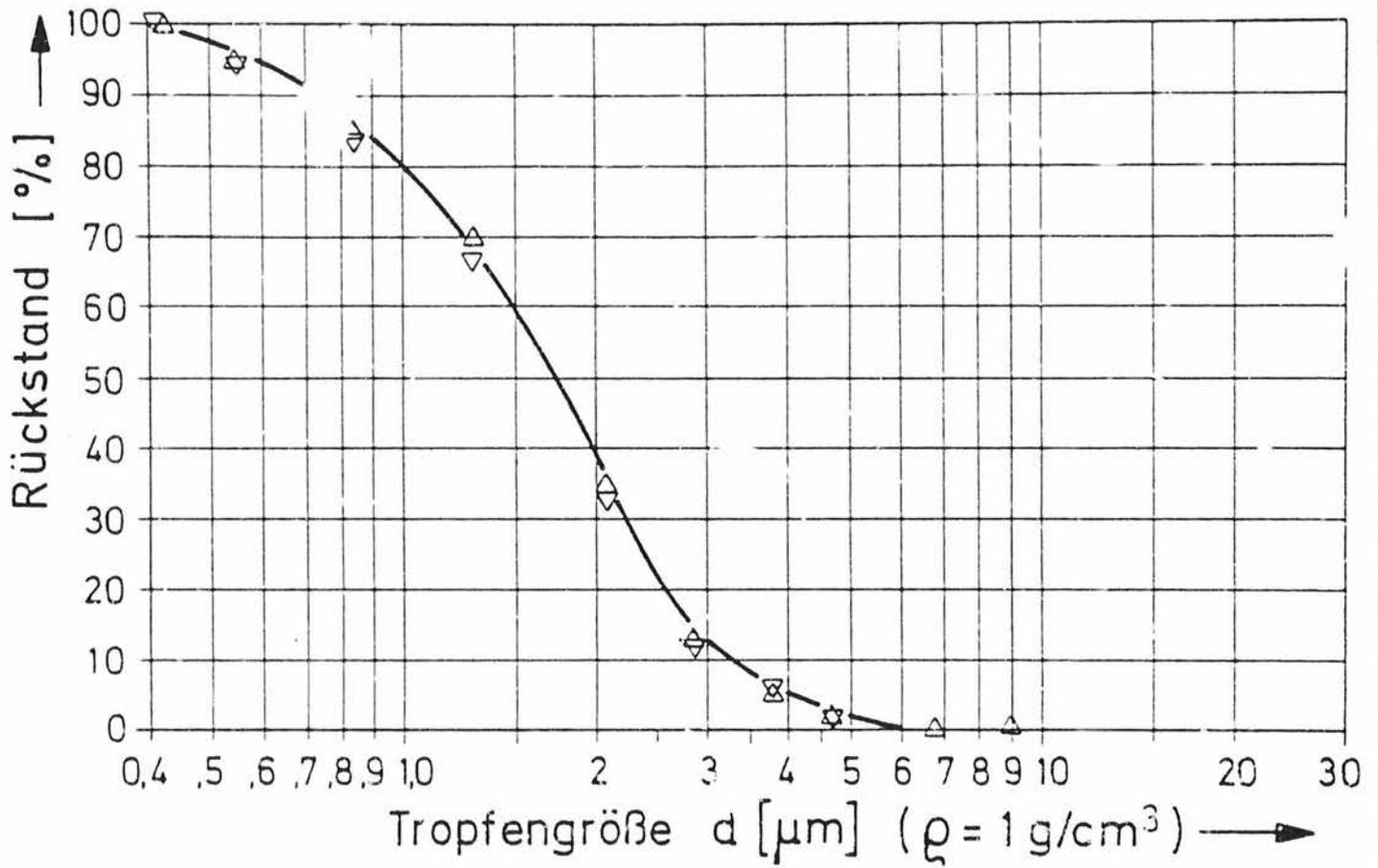
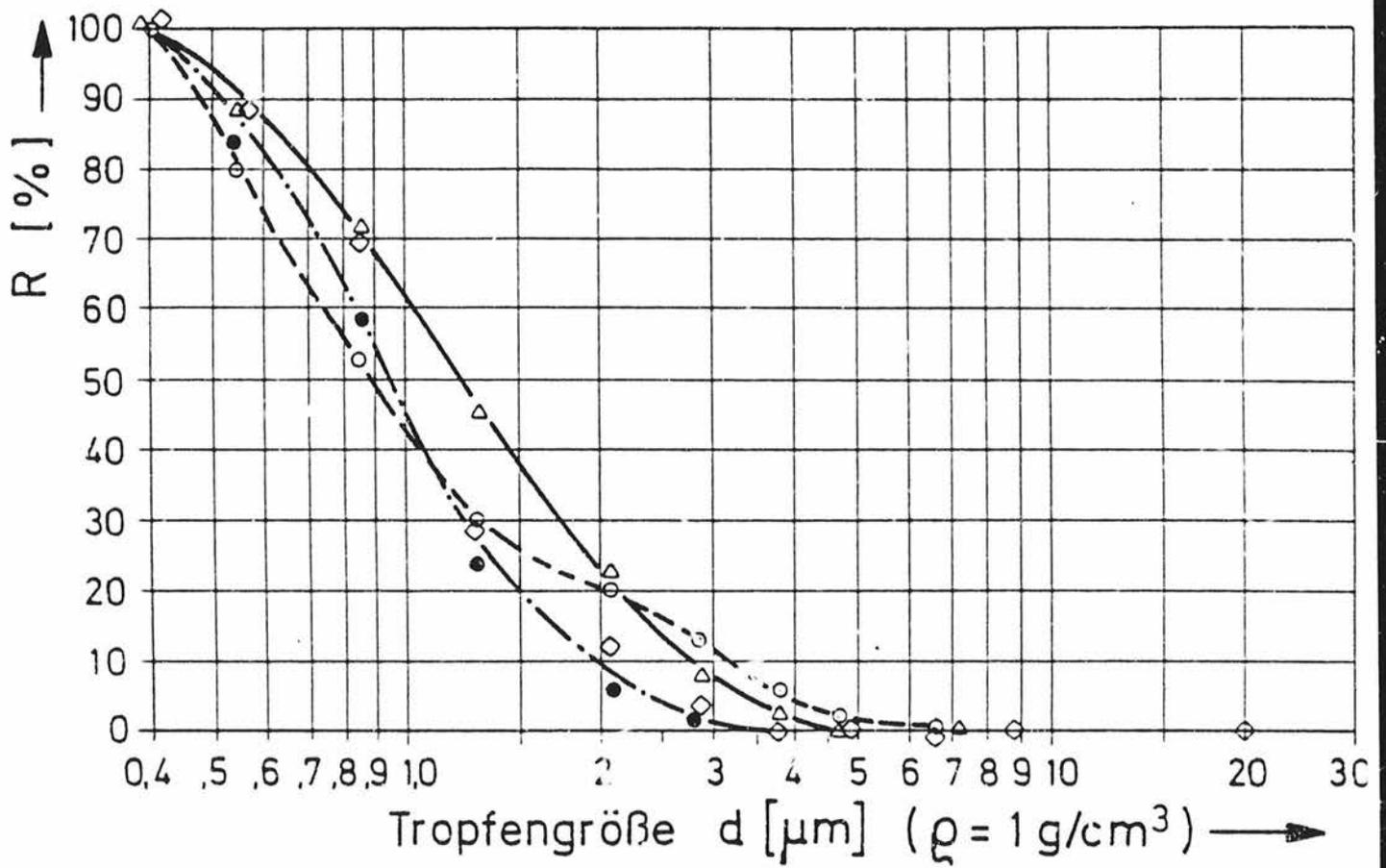


Bild -10



	Treibluft bar	Zuluft bar	Material bar °C	Aerosol mg/m ³
▽	10	1,2	10 80	353
Δ	10	1,2	10 50	294

Bild 9: MDJ - Aerosolverteilungen,
2 Schlick - Düsen mit Zyklon



	Treibluft bar	Zuluft bar	Aerosol mg/m ³
◇	6	1,2	2,2
●	4	1,2	1,3
○	2	—	1,3
△	3	—	1,3

Bild 8: MDJ - Aerosolverteilungen
Abgewandelte Inhalationsdüse mit Zyklon

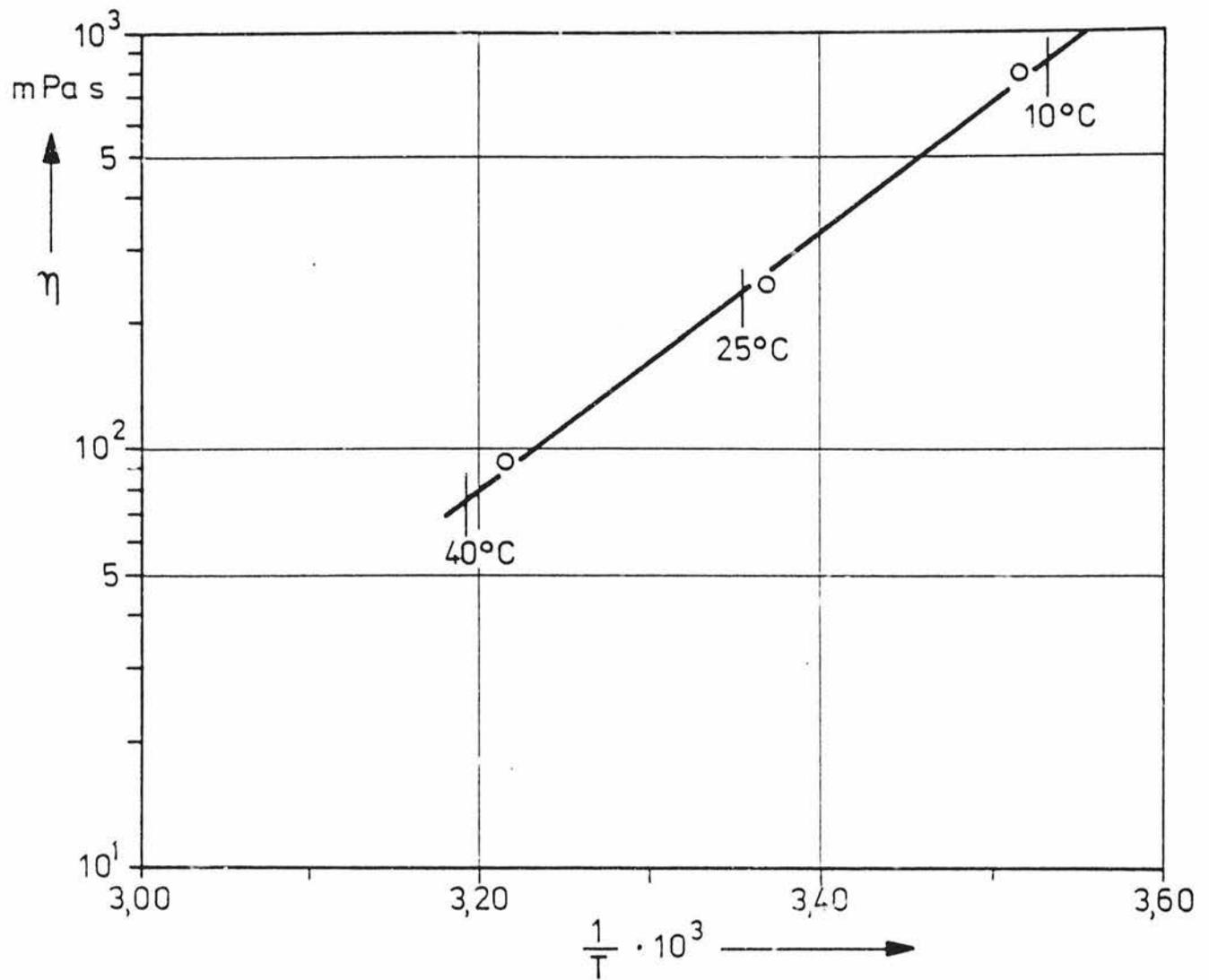
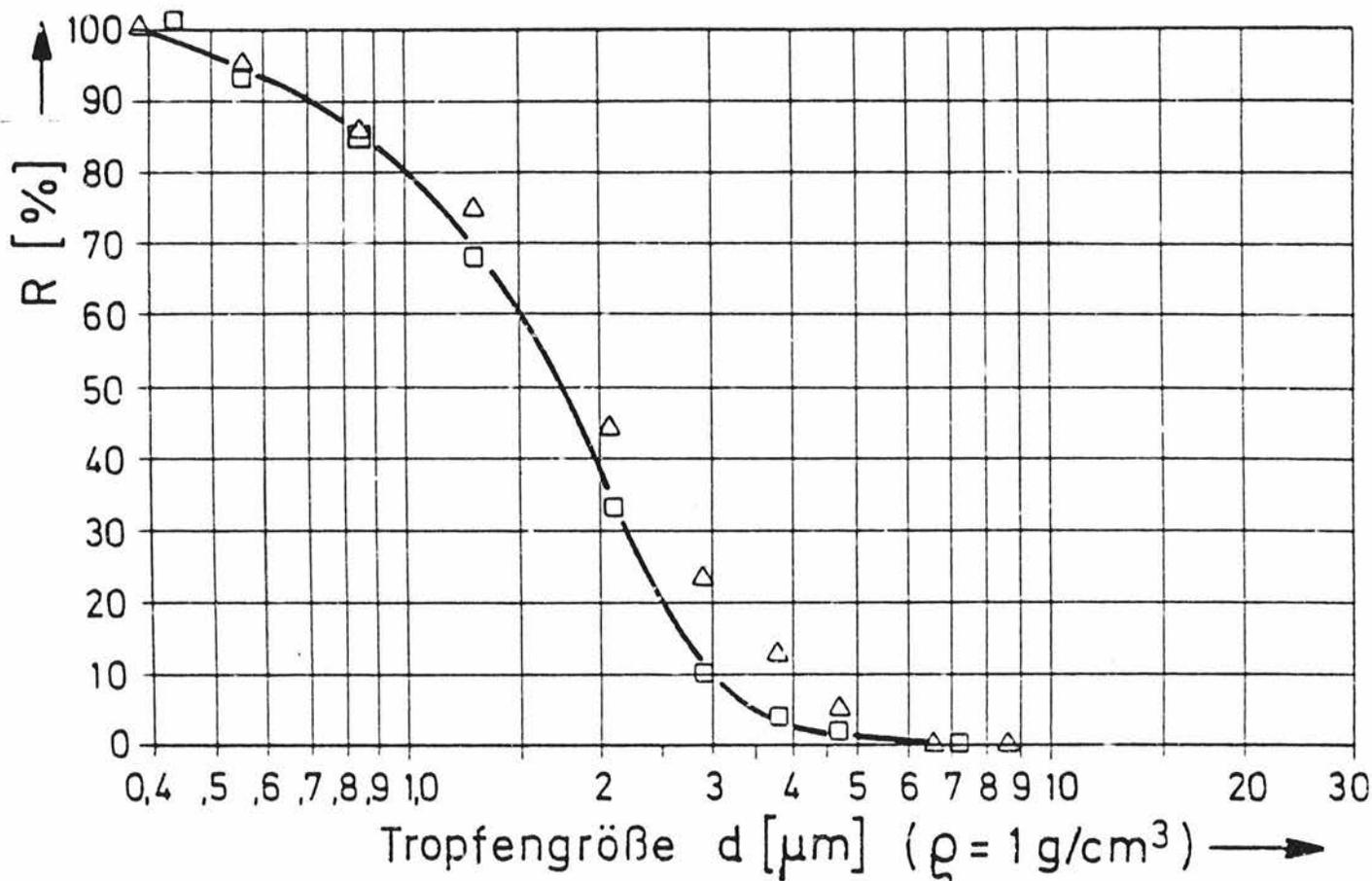


Bild 7: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Isocyanat MDI 44 V 20



	Treibluft bar	Zuluft bar	Material bar	Aerosol mg/m ³
Δ	10	0,5	8	288
□	10	1,2	10	296

Bild 6: Aerosolverteilungen Ersatzflüssigkeit.
2 Schlick-Düsen mit Zyklon

CERTIFICATE OF AUTHENTICITY

THIS IS TO CERTIFY that the microimages appearing on this microfiche are accurate and complete reproductions of the records of U.S. Environmental Protection Agency documents as delivered in the regular course of business for microfilming.

Data produced 11 14 88 Barbara Smith
(Month) (Day) (Year) Camera Operator

Place Syracuse New York
(City) (State)

